

SÉRIE A, N^o 939

N^o D'ORDRE :

1762

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Léon PALFRAY

Licencié ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PRODUITS DE RÉDUCTION DE QUELQUES ACIDES DÉRIVÉS DU CAMPHRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

BLAISE..... } *Examineurs.*
DONGIER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

٢١

SÉRIE A, N° 939

N° D'ORDRE :

1762

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Léon PALFRAY

Licencié ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PRODUITS DE RÉDUCTION DE QUELQUES ACIDES DÉRIVÉS DU CAMPHRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

BLAISE..... } *Examinateurs.*
DONGIER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ.
 G. PRUVOT.

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
<i>Professeurs</i>	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géologie région.
	DANGEARD.....	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	RABAUD.....	Anatomie et physiologie comparées.
	WINTREBERT.....	Botanique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	N.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



A MON VÉNÉRÉ MAÎTRE
M. LE PROFESSEUR HALLER
MEMBRE DE L'INSTITUT

*Hommage de ma profonde
reconnaissance.*

A SA GRANDEUR
MONSEIGNEUR LEMONNIER
ÉVÊQUE DE BAYEUX ET LISIEUX
Mon premier Maître en Chimie

*Hommage de ma respectueuse
gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

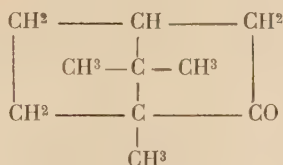
CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES PRODUITS DE RÉDUCTION

DE QUELQUES ACIDES DÉRIVÉS DU CAMPHRE

INTRODUCTION

Les nombreuses recherches dont le camphre a été l'objet, sa synthèse partielle en partant de l'acide camphorique, synthèse due à M. A. Haller ⁽¹⁾, celle totale de ce même acide, réalisée par M. Komppa ⁽²⁾, ne laissent plus aucun doute sur sa constitution, qui est celle que lui a attribuée M. Bredt ⁽³⁾.



Parmi les multiples dérivés qu'on peut rattacher à cette molécule de la façon la plus simple, nous en avons choisi quelques-uns qui résultent de la substitution de certains

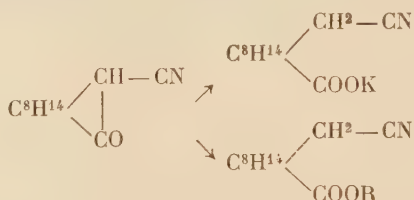
radicaux à l'hydrogène du groupement $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \\ \text{CO} \end{array}$.

⁽¹⁾ A. HALLER, *Bl.* (3), 15, 342 (1896).

⁽²⁾ KOMPPA, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 4332-4335 (1903).

⁽³⁾ BREDT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 26, 3052 (1893).

On sait, en effet, que lorsque ces radicaux sont négatifs, comme sont le cyanogène ou encore les groupements $\text{—CO}^2\text{R}$, on réussit facilement à provoquer la rupture d'un des noyaux pour produire des dérivés du cyclopentane. C'est ainsi que le cyanocamphre peut fournir avec la potasse du cyanocampholate de potassium et avec les alcoolates de sodium des éthers cyanocampholiques :



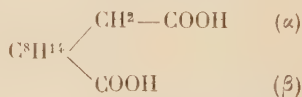
Ajoutons tout de suite que dans ces dernières molécules, comme d'ailleurs dans l'acide campholique lui-même, la fonction éther-sel est particulièrement stable en raison même du carbone tertiaire sur lequel se trouve fixé le $\text{—CO}^2\text{R}$. Inversement, l'éthérification de ce même carboxyle est non moins laborieuse.

C'est en raison de cette stabilité que nous nous sommes proposé de préparer certains éthers-sels de cet acide et d'en étudier la réduction. Ce sera l'objet de la première partie de ce travail.

Mais la propriété qui nous occupe est plus évidente encore dans le cas des diacides tels que l'acide camphorique :



et son homologue supérieur, l'acide homocamphorique :

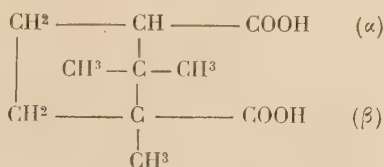


Ici, en effet, le second carboxyle, fixé sur un carbone

moins substitué, souligne, par contraste, la résistance anormale du premier.

Cette différence est si nette, qu'elle a rendu nécessaire l'emploi d'une notation permettant de distinguer les positions respectives des deux carboxyles.

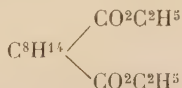
M. Haller ⁽¹⁾ appelle position α celle qui, dans l'acide camphorique, est fixée au carbone secondaire, et position β celle qui est fixée au carbone tertiaire :



Nous suivrons la notation de M. Haller, utilisée dans tous les travaux récents sur la question (Forster, Bayer et Villiger, Bouveault, Tafel et Bublitz, Eijkman, Östling, Rupe et Jäggi, etc.).

Les propriétés particulières des deux carboxyles de l'acide camphorique ont été mises en lumière par la préparation des éthers neutres ou acides, la réduction de ces éthers, la lactonisation des acides-alcools, etc., et ont fait l'objet d'une série importante de travaux.

Malaguti ⁽²⁾, le premier, a préparé le camphorate neutre d'éthyle



Il l'obtenait par distillation sèche de l'acide camphovinique (camphorate acide d'éthyle) ou encore comme sous-produit de l'éthérification de l'acide camphorique sous l'action de SO^4H^2 .

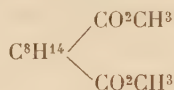
⁽¹⁾ A. HALLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), **45**, 984 (1896) et *G. R.*, **122**, 296 (1892).

⁽²⁾ MALAGUTI, *Ann. Chim. Phys.* (3), **64**, 151 (1857).

Friedel ⁽¹⁾ l'obtint ensuite par double décomposition entre le camphorate d'argent et l'iodure d'éthyle.

Brühl ⁽²⁾, éthérifiant, par ClH sec, l'acide en solution alcoolique, montra qu'en prolongeant suffisamment le contact et en élevant convenablement la température, on obtenait jusqu'à 27 o/o d'éther neutre.

Le camphorate neutre de méthyle



fut préparé pour la première fois par M. Haller ⁽³⁾ : 1° par éthérification directe; 2° par chauffage, à 100°, en tube scellé, d'un mélange de camphorate acide, de méthylate de sodium et d'iodure de méthyle.

Très peu de temps après, Brühl ⁽⁴⁾, ignorant sans doute ces résultats, annonça qu'il avait obtenu le camphorate neutre de méthyle de la même manière que l'éther diéthylique, mentionné ci-dessus.

Östling ⁽⁵⁾ appliquant la méthode d'éthérification de Werner et Seybold, soumet, à l'action du sulfate diméthylique le camphorate neutre de potassium en milieu alcoolique et obtient le camphorate de diméthyle, avec un rendement de 60 à 70 o/o. L'éther diéthylique se prépare par la même méthode.

L'éther camphorique acide est le plus anciennement connu des éthers camphoriques.

Malaguti ⁽⁶⁾ le décrit dès 1837 sous le nom d'acide camphovinique. Nous l'appellerons désormais éther α :

(1) FRIEDEL, *Bl. Soc. Chim.* (2), 50, 133 (1888).

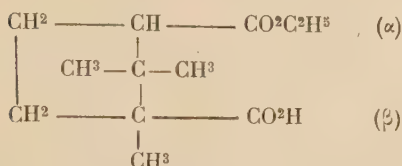
(2) BRÜHL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 24, 3408 (1891) et 25, 1804 (1892).

(3) A. HALLER, *Rev. Gen. Sc.* (30 avril 1892). *Arch. Sc. Nat.*, Genève (13 mai 1892) et *C. R.*, 114, 1516 (1892).

(4) BRÜHL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 25, 1809 (1892).

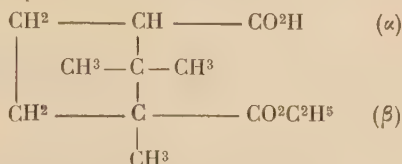
(5) ÖSTLING, *Öfversigt af Finska Vetenskaps Soc.*, 57 (A) n° 7 (oct. 1914). Cf. *Am. Chem. Abstracts*, 16, 2323 (1922).

(6) MALAGUTI, *loc. cit.*, p. 152.



L'éther β ne fut connu que beaucoup plus tard.

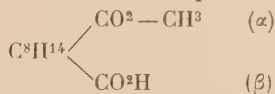
Friedel (1), le premier, observa que par saponification de l'éther neutre on obtenait un nouvel éther acide, isomère du précédent, mais doué de propriétés nettement différentes. C'était l'éther β :



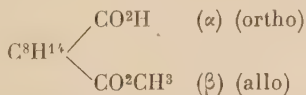
Brühl (2) l'obtint de nouveau au cours d'un travail d'ensemble sur les camphorates mixtes. C'est à ce corps qu'il attribuait la dénomination d'*allo-éther*.

C'est par des méthodes identiques que furent préparés les camphorates acides de méthyle.

Loir (3), le premier, fit connaître l'acide méthylcamphorique, c'est-à-dire l'éther α , obtenu par éthérification directe :



De même, par saponification de l'éther neutre, M. Haller (4), puis Brühl (5), obtinrent l'éther méthylique β ou *allo-éther* :



(1) FRIEDEL, *Bl. Soc. Chim.*, loc. cit.

(2) BRÜHL, *Ber.*, 25, 1802 (1892).

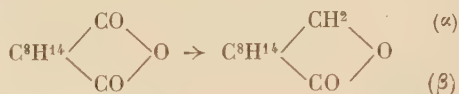
(3) LOIR, *Ann. Chim. Phys.* (3), 37, 196 et 38, 483 (1853)

(4) HALLER, *C. R.*, 114, 1517 (1892).

(5) BRÜHL, loc. cit., 1806.

La réduction de ces éthers camphoriques acides devait conduire aux acides-alcools correspondants, ou plutôt à leurs lactones.

C'est ainsi que M. Haller ⁽¹⁾, le premier, décrivit la campholide α , obtenue, non à partir du diéther, mais par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium, de l'anhydride camphorique.

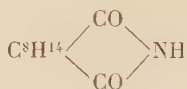


Il fit remarquer, à cette occasion, que l'on n'obtenait pas la seconde campholide que faisait prévoir la théorie.

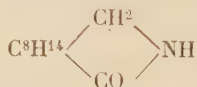
Baeyer et Villiger ⁽²⁾ obtinrent cette même campholide α en oxydant le camphre par l'acide de Caro.

Bouveault ⁽³⁾ partant, lui aussi, de l'anhydride camphorique, le réduisit par Na et l'alcool amylique.

Tafel et Bublitz ⁽⁴⁾ s'adressèrent à l'imide camphorique,



le réduisirent par voie électrolytique en α -camphidone



transformée elle-même ensuite en α -campholide, soit par BrH en solution acétique, à la température ordinaire pendant plusieurs jours, soit, mieux encore, par l'acide iodhydrique.

Eijkman ⁽⁵⁾ réduit l'anhydride camphorique par la méthode Sabatier-Senderens (Ni, H). Il annonce un rendement quan-

⁽¹⁾ HALLER, *C. R.*, **122**, 293 (1896).

⁽²⁾ BAEYER et VILLIGER, *Ber.*, **32**, 3630 (1899).

⁽³⁾ BOUVEAULT, *C. R.*, **139**, 1213 (1904).

⁽⁴⁾ TAFEL et BUBLITZ, *Ber.*, **38**, 3806 (1905).

⁽⁵⁾ EIJKMAN, *Chem. Weekblad*, **4**, 191-193. Gröningen Univ. Lab. (1907).

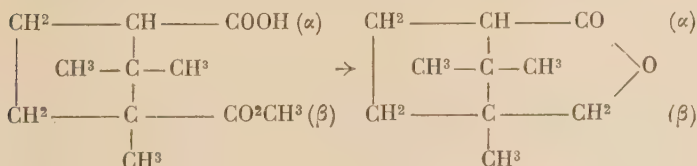
titatif, sans donner aucun renseignement sur le mode opératoire.

Östling ⁽¹⁾ réduisant (par Na et l'alcool absolu) le camphorate neutre de méthyle ou d'éthyle, isole un produit acide qui, par simple chauffage, fournit l' α -campholide. Il observe que cette campholide s'obtient plus aisément par réduction du camphorate neutre au moyen de la méthode Sabatier-Senderens (Ni, H à 220°-230°). Il la prépare encore par oxydation du glycol camphorique au moyen de CrO³ en milieu sulfurique ou acétique.

H. Rupe et A. Jäggi ⁽²⁾ appliquent et décrivent une technique imitée de celle de Eijkman (Ni, H à 220°-280°) qui leur fournit la campholide α avec un rendement de 98 o/o.

Une campholide β avait été annoncée dès 1896 par Martin Onslow Forster ⁽³⁾. Mais ce produit, fondant à 176°-177°, paraît différent du corps publié depuis.

MM. Haller et Blanc ⁽⁴⁾, en effet, par réduction (méthode Bouveault et Blanc) du camphorate acide de méthyle β , obtiennent la β -campholide, fondant à 218°-220°.



A peu près à la même date, Tafel et Bublitz ⁽⁵⁾ disent avoir obtenu cette même campholide, mais à l'état d'un mélange d'isomères ou de polymères d'où ils n'ont isolé aucun corps défini.

(1) ÖSTLING, *Ofversigt*, loc. cit. (1914).

(2) RUPE et JÄGGI, *Helv. Chim. Act.*, **3**, 654 (1920).

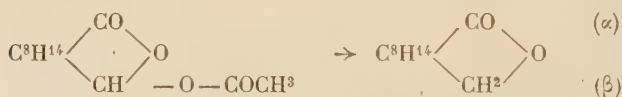
(3) MARTIN ONSLOW FORSTER, *J. Chem. Soc.*, 55 (janvier 1896).

(4) HALLER et BLANC, *C. R.*, **141**, 700 (1905, 7 nov.).

(5) TAFEL et BUBLITZ, *Ber.*, **38**, 3809 (1905, 13 nov.).

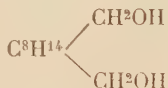
Reprenant plus tard le travail de Tafel et Bublitz, Rupe et Splittberger⁽¹⁾ — sans faire aucune mention du travail de MM. Haller et Blanc — prétendent avoir obtenu la β -campholide pure. Cependant, ils ne la caractérisent que sous la forme d'une huile distillant à 121° - 122° sous 12 mm.

En revanche, Bredt⁽²⁾, contestant qu'un produit pur ait pu être obtenu par les méthodes mises en œuvre par Tafel et Bublitz comme par Rupe et Splittberger, rappelle et confirme les résultats annoncés par M. Haller. Réduisant par voie électrolytique l'acétoxy- β -campholide (préparée elle-même par action de l'anhydride acétique sur la camphoquinone), il obtint la campholide β à l'état cristallisé, fondant à 216° - 217° .



Les constantes déterminées par lui coïncident rigoureusement avec celles de M. A. Haller.

Une réduction complète de l'acide camphorique, ou mieux de ses éthers-sels, devait conduire au glycol correspondant :

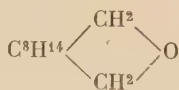


C'est ce qu'a réalisé Östling⁽³⁾ en traitant les camphorates de méthyle ou d'éthyle par la méthode de Bouveault et Blanc (Na + alcool absolu). Le rendement est faible et le produit difficile à isoler. L'auteur appliquant la même méthode de réduction à la campholide α constate que l'on aboutit bien plus aisément par cette voie au glycol cherché. Ce glycol se déshydrate très difficilement. Cependant par chauffage avec ClH , il fournit l'oxyde :

(1) RUPE et SPLITTBERGER, *Ber.*, **40**, 4311 (1907).

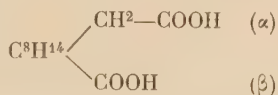
(2) BREDT, *Journ. Prakt. Chem.*, **95**, 63-74, 5 (1917).

(3) ÖSTLING, *loc. cit.* (1914).



Rupe et Jäggi ⁽¹⁾ réduisent aussi la campholide α par la méthode de Bouveault et Blanc. Mais, grâce à une forte agitation, ils obtiennent un rendement de 67 o/o.

Or, on connaît un homologue supérieur de l'acide camphorique, c'est l'acide homocamphorique :



découvert et étudié par M. Haller ⁽²⁾. Seul ou en collaboration avec ses élèves, il en a fait les éthers neutres ou acides ⁽³⁾ et aussi les éthers méthyliques ⁽⁴⁾. M. Minguin ⁽⁵⁾ en a préparé les éthers benzyliques.

Dès ce moment, M. A. Haller a attribué la différence d'activité réactionnelle des deux carboxyles à la différence de leurs points d'attache sur le noyau fondamental ⁽⁶⁾ : le carboxyle β , fixé à un carbone tertiaire, s'éthérifiant moins facilement que le carboxyle α , fixé à un carbone primaire.

En outre, les deux carboxyles étant ici, par rapport l'un à l'autre, en position 1-6, il était certain, *a priori*, que leurs réactions mutuelles seraient rendues plus difficiles que dans le cas de l'acide camphorique et qu'il en serait de même des fonctions dérivées.

Ces éthers homocamphoriques, nous nous sommes proposé de les réduire et d'étudier leurs produits de réduction. Ce sera l'objet de la deuxième partie de notre travail.

⁽¹⁾ RUPE et JÄGGI, *Helv. Chim. Act.*, 3, 666 (1920).

⁽²⁾ HALLER, *C. R.*, 87, 929 (1878).

⁽³⁾ HALLER, *C. R.*, 109, 112 (1889) ; HALLER et MINGUIN, *C. R.*, 110, 410 (1890).

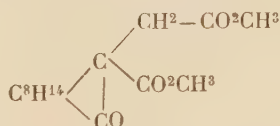
⁽⁴⁾ HALLER, *Dict. Wurtz*, 2^e Suppl., 872.

⁽⁵⁾ MINGUIN, *C. R.*, 112, 1454 (1891).

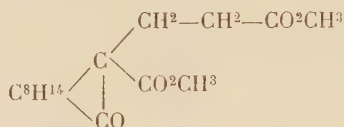
⁽⁶⁾ HALLER, *C. R.*, 109, 114 (1889).

Mais il existe encore un autre type d'éthers-sels d'acides bibasiques dérivés du camphre; ce sont ceux qu'on peut obtenir en partant de l'éther camphocarbonique.

M. Haller (¹) en effet a décrit deux de ces éthers : le camphométhanoate-éthanoate de méthyle :



qui se rapporte au type succinique et son homologue supérieur, le camphométhanoate-propanoate de méthyle :



qui se rapporte au type glutarique.

Il nous a paru intéressant d'étendre à ce cas nos recherches et de voir comment les éthers de ce genre se comporteraient, eux aussi, vis-à-vis des agents de saponification et de réduction.

D'où la division de ce travail en trois parties :

1^o préparation et réduction des éthers cyanocampholiques ;

2^o préparation et réduction des éthers homocamphoriques ;

3^o préparation et réduction des camphométhanoates-éthanoates neutres.

Ces recherches ont été élaborées et exécutées au laboratoire de M. le Professeur Haller, à la Sorbonne. Qu'il nous permette de saisir cette occasion de lui exprimer notre profonde gratitude pour les conseils et encouragements qu'il

(¹) A. HALLER, *C. R.*, **144**, 13 (1905).

n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches et pour le bienveillant appui grâce auquel nous avons eu la possibilité matérielle de terminer notre travail.

D'autre part, le distingué chef de travaux du Laboratoire de chimie organique, Mme Ramart, suivant pas à pas l'exécution de ce travail, ne nous a ménagé ni ses lumières ni ses encouragements et, dans plusieurs cas difficiles, a bien voulu contrôler nos résultats. Nous tenons à lui exprimer ici, d'une façon spéciale, toute notre reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et réduction des cyanocampholates.

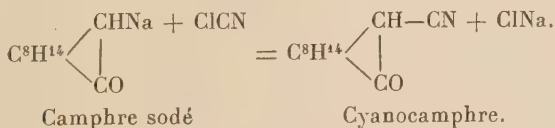
La préparation des cyanocampholates se faisant à partir du cyanocamphre, nous avons dû examiner les méthodes mises en œuvre jusqu'à présent pour cette préparation, ce qui nous a amené à y introduire quelques modifications de nature à améliorer le rendement.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU CYANOCAMPBRE

Le cyanocamphre ou camphre cyané a été obtenu pour la première fois par M. Haller en 1878 ⁽¹⁾.

Il formait d'abord le camphre sodé par action du sodium sur le camphre en solution benzénique à l'ébullition, puis il faisait passer un courant de cyanogène. Plus tard, il utilisa, plus avantageusement, le chlorure de cyanogène. La théorie de la réaction est très simple :



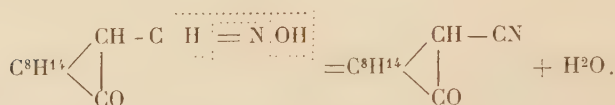
M. Couremenos ⁽²⁾ emploie comme solvant l'éther anhy-

(1) A. HALLER, *C. R.* **87**, 843 (1878) et *Thèse de Paris*, 1879, p. 13.

(2) COUREMENOS, *Thèse de Paris*, 1905, p. 11 et seq.

dre et fait passer le courant de ClCN sans attendre que le sodium soit dissous. Les rendements ne dépassent pas 30 à 40 o/o de la théorie. Ils sont encore moins satisfaisants, remarque l'auteur, si, au lieu d'éther, on emploie comme solvant, soit la ligroïne, soit le toluène.

Une autre méthode a été indiquée ultérieurement par Bishop, Claisen et Sinclair ⁽¹⁾. Elle consiste à déshydrater l'oxime du formylcamphre :



Les rendements sont de 35 à 40 o/o de la théorie.

En introduisant dans le mode de préparation décrit par M. Haller quelques modifications, nous avons pu améliorer notablement le rendement et l'élever jusqu'à plus de 90 o/o de la théorie.

Pour soder le camphre, nous avons substitué au sodium l'amidure de sodium, suivant la technique indiquée par Brühl dans la préparation de l'acide camphocarbonique ⁽²⁾. De cette façon l'atome d'hydrogène s'élimine sous forme d'ammoniac et l'on évite la formation de bornéol ⁽³⁾.

Nous avons trouvé avantageux, également, de chasser l'ammoniac par un fort courant d'un gaz inerte, N ou H, avant l'introduction du chlorure de cyanogène.

De même, le choix du solvant n'est pas indifférent. L'atta-

(1) BISHOP, CLAISEN et SINCLAIR, *Lieb. Ann.*, **281**, 349 (1894); M. COUREMENOS, *loc. cit.*, p. 17, indique pour cette méthode un rendement de 40 o/o. D'après les chiffres indiqués il faut évidemment lire 40 o/o.

(2) BRÜHL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36**, 1306 (1903)

(3) Notons toutefois qu'on doit éviter soigneusement l'emploi d'un amidure tant soit peu altéré. Outre le danger d'explosion auquel on s'expose au moment de la pulvérisation, on risque d'introduire dans le corps à soder des nitrites ou de la soude capables d'oxyder ou de saponifier les produits de réaction. Nous avons vérifié que le rendement en cyanocamphre s'en trouve abaissé dans des proportions considérables. Cf. HALLER et BAUER, *Ann. Ch. Phys.*, [8], **28**, 384 (1913).

que est nettement favorisée par l'élévation de température et, à ce titre, l'emploi du toluène nous a paru le meilleur. Dans le benzène bouillant, en effet, l'attaque demande environ 6 heures pour être complète, tandis qu'au sein du toluène il n'en faut que 3 et même, si on se sert d'un agitateur, elle est terminée déjà au bout de deux heures, ce qu'indique la cessation de dégagement de NH_3 par la soupape à mercure.

Le chlorure de cyanogène a été préparé d'après une méthode récente, due à MM. Mauguin et Simon ⁽¹⁾. On fait agir, au voisinage de 0° , le chlore sur l'acide cyanhydrique, obtenu lui-même par l'action d'un léger excès d'acide chlorhydrique sur le cyanure de sodium en solution aqueuse. Le rendement est presque théorique.

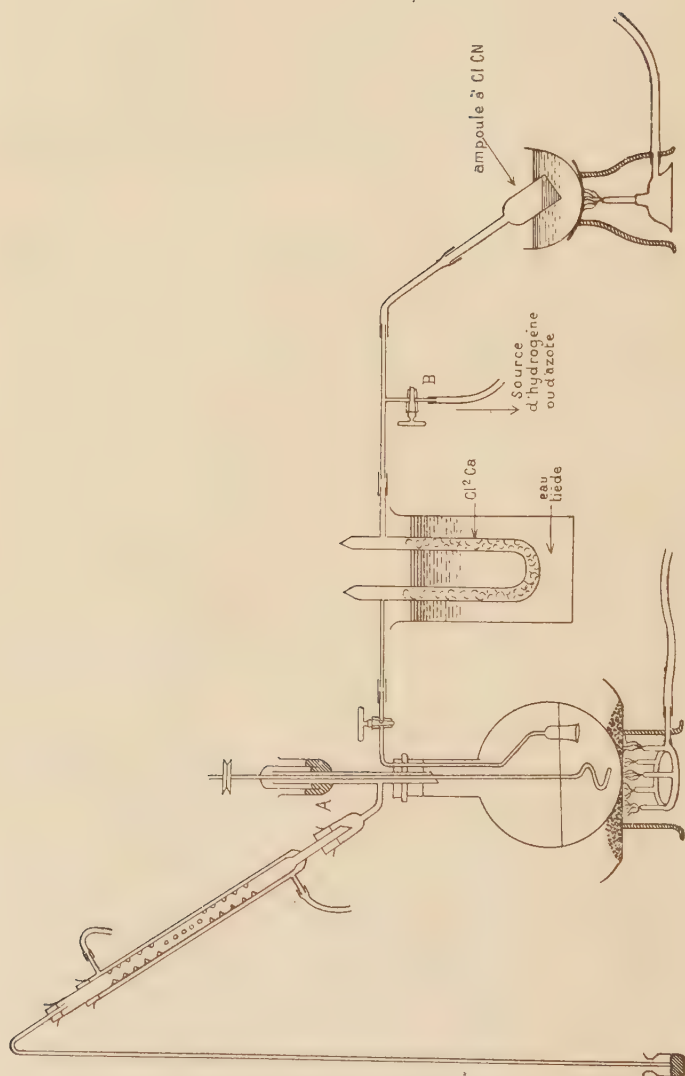
Une autre méthode, due à Jennings et Scott ⁽²⁾, dispense même de libérer l'acide cyanhydrique. Ces auteurs mettent en suspension dans CCl_4 le NaCN pulvérisé et additionné de 2 o/o d'eau et font simplement passer un courant de Cl dans le liquide maintenu à -5° . Le rendement atteindrait 98 o/o. Bien mieux, ils indiquent qu'on peut même supprimer le CCl_4 et faire passer directement le Cl sur NaCN , additionné de ses 2 o/o d'eau. Mais alors la masse doit être maintenue à -18° pendant toute la durée de la réaction. Le rendement atteint encore 85 o/o.

En pénétrant dans la solution de camphre sodé, chaque bulle de ClCN y produit un précipité qui obstrue rapidement le tube de dégagement, si large soit-il.

Nous avons cherché à éviter cet inconvénient en mettant le ClCN en solution toluénique de façon à le faire tomber goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet. En aucun cas, nous n'avons obtenu par ce procédé, un rendement intéressant.

(1) MAUGUIN et SIMON. *Ann. Chim.* [9], **15**, 18 (1921).

(2) JENNINGS et SCOTT. *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1241 (1919).



Préparation du Cyanocamphre.

Nous évitons cet inconvénient en brassant le mélange au moyen d'un agitateur mécanique assez puissant pour n'être pas arrêté, même quand la masse devient, à la fin de l'opération, pâteuse et quasi-solide ⁽¹⁾.

Dans ces conditions, en partant de 152 g. de camphre, 41 g. d'amidure et 31 g. de ClCN, nous avons obtenu, dans le meilleur essai, 81 g. de cyanocamphre, c'est-à-dire un rendement de 91 o/o, calculé d'après ClCN.

Comme on le verra par la figure ci-jointe, l'ampoule à ClCN est chauffée à une température de 15 à 20°. La masse est brassée au moyen d'un agitateur. L'étanchéité est réalisée grâce à un joint au mercure ⁽²⁾. Une tubulure latérale à robinet B permet de balayer l'appareil par un courant de N ou H, d'abord pour chasser NH³ avant le passage de ClCN, puis, en fin de réaction, pour désobstruer la petite cloche et faire pénétrer dans le ballon les dernières traces de ClCN.

La réaction étant terminée, on traite la masse par de l'eau qui dissout le chlorure de sodium, régénère le camphre en excès et met en liberté de la soude qui se fixe sur le cyanocamphre pour former un complexe insoluble à froid. On chauffe légèrement au bain-marie jusqu'à dissolution du complexe, qu'on sépare par décantation. On agite à plusieurs reprises la solution toluénique avec de la soude à 20 o/o jusqu'à ce que le liquide de lavage ne précipite plus par les acides minéraux.

Si alors on sursature par SO⁴H² au 1/5 les liqueurs alcalines réunies, le cyanocamphre précipite et est isolé par simple essorage.

(¹) Qu'il nous soit permis de remercier ici M. Breteau, directeur du Laboratoire de chimie au Val-de-Grâce, qui a bien voulu mettre à notre disposition un matériel d'agitation puissant et varié, grâce auquel nous avons pu poursuivre nos essais dans ce sens.

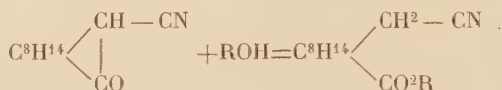
(²) Cet appareil, de construction assez délicate puisqu'il comporte jusqu'à 4 tubes concentriques pour l'agitateur et une tubulure latérale pour la liaison avec le réfrigérant, fut exécuté sur notre demande par l'habile souffleur de verre, M. H. Vigreux, chef d'atelier au Laboratoire de Chimie organique. Il nous a donné toute satisfaction.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES ÉTHERS CYANOCAMPHOLIQUES

Art. 1^{er}. — A PARTIR DU CYANOCAMPBRE§ 1. — *Exposé de la méthode.*

Comme nous l'avons déjà indiqué, M. Haller, le premier, a montré qu'on pouvait combiner directement le cyanocampbre avec les alcools méthylique, éthylique et propylique, à la condition d'opérer en présence du sodium, qui joue le rôle de catalyseur. Il obtenait ainsi les cyanocampholates correspondants :



M. Minguin ⁽¹⁾ a étendu l'application de cette réaction à un alcool aromatique : l'alcool benzylique et à quelques phénols : phénol ordinaire et β -naphтол.

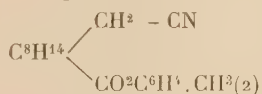
Suivant la même voie, nous nous sommes proposé d'essayer l'action du cyanocampbre sur les trois crésols : ortho, méta et para. Notre choix a été guidé par ce fait que le dérivé phénylé ne cristallise pas, ainsi que nous l'avons vérifié après M. Minguin et que le dérivé β -naphtylé, qui cristallise, n'a fourni à ce savant que 10 g. de cyanocampholate à partir de 40 g. de cyanocampbre, ce qui correspond seulement à 15 o/o de la théorie. D'autre part on pouvait penser que la réduction de l'éther-sel serait d'autant plus facile que le reste alcoyle serait plus lourd. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

⁽¹⁾ MINGUIN. *C. R.*, **412**, 50 et 101 (1891); *Ann. Chim. Phys.* (6), **30**, 517 (1893).

Nous avons donc traité, en tube scellé, un mélange de 10 g. de cyanocamphre et 15 g. de crésol ortho, méta ou para dans lequel on avait dissous au préalable 0 g. 5 de sodium ⁽¹⁾. Après chauffage à 200°-220° pendant 24 heures, on constate qu'il n'y a pas de pression. La masse sirupeuse, reprise par l'eau bouillante, est ensuite épuisée à l'éther. La solution étherée est lavée à la soude à 20 o/o pour éliminer le cyanocamphre qui n'aurait pas réagi. Mais quand l'opération a été bien conduite la soude n'enlève rien. La liqueur étherée restante est séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'éther est chassé. Le résidu, distillé dans le vide, fournit le produit de condensation cherché.

La portion aqueuse, traitée par CO³Na², est épuisée à l'éther qui enlève l'excès de crésol. Enfin, la liqueur alcaline, acidulée par SO⁴H² au 1/5, abandonne un corps solide fondant à 164° et qui est de l'acide cyanocampholique. C'est un résidu constant de la préparation des cyanocampholates par la méthode indiquée ⁽²⁾.

§ 2. — *Cyanocampholate d'ortho-crésyle.*



Le produit de condensation obtenu à partir du crésol ortho, distille à 242° sous 14 mm. et se condense sous la forme d'une huile incolore très visqueuse. Reprise par le mélange éther-ligroïne ou bien encore par l'alcool absolu, cette huile cristallise en belles lames transparentes, fondant à 44°-45°. Ce corps est extrêmement soluble dans les divers solvants organiques, si bien qu'à moins de précautions spéciales tout le solvant s'évapore d'abord et la solidification se fait ensuite sous la forme d'une masse vitreuse.

⁽¹⁾ Pour de plus grandes masses, l'usage de l'autoclave est particulièrement indiqué.

⁽²⁾ MINGUIN, *loc. cit*

En partant de 100 g. de cyanocamphre, nous avons obtenu 96 g. du corps cherché, soit 60 o/o de la théorie.

Analyse :

a) Dosage de C et H.

Subst. : 0 g. 1732 ;	CO ² : 0 g. 4821 ;	H ² O : 0 g. 1290
Trouvé :	C o/o : 75,91	H o/o : 8,27
Calculé pour C ¹⁸ H ²³ O ² N :	75,79	8,07

b) dosage de N (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 3275 ;	ClH N/10 : 11,35 cm ³
Trouvé :	N o/o : 4,85 »
Calculé :	4,90 »

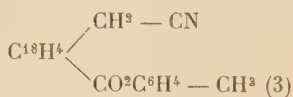
Constantes : F = 44°-45°, E₁₄ = 247° (corr.)

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour c = 8,954, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 1^{\circ}56' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{12} = + 21^{\circ}35'.$$

§ 3. — *Cyanocampholate de méta-crésyle.*



Même mode de préparation. Ce corps distille à 248°-249° sous 18 mm. et se condense en un liquide très visqueux, d'où ne se séparent qu'à la longue de très petits cristaux incolores, enrobés dans le liquide huileux. Par recristallisation dans l'éther, le point de fusion se fixe à 104°-105°. Rendement : 50 o/o de la théorie.

La petite quantité de cristaux obtenue dans une première préparation ayant été juste suffisante pour faire les analyses, nous avons fait une deuxième préparation de la même manière. Mais il ne s'est plus produit de cristaux, même après trois années. L'analyse montre que la composition est la même. Nous regrettons vivement de n'avoir pas pris

d'abord le pouvoir rotatoire des cristaux qui étaient peut-être un isomère optique.

Analyse des cristaux :

Dosage de C et H.

Subst. : 0 g. 1648 ;	CO ² : 0 g. 4600	H ² O : 0 g. 1161
Trouvé :	C o/o : 76,12	H o/o : 7,83
Calculé pour C ¹⁸ H ²³ O ² N :	75,79	8,07

Analyse de l'huile :

a) Dosage de C et H.

Subst. : 0 g. 1739 ;	CO ² : 0 g. 4837 ;	H ² O : 0 g. 1267
Trouvé :	C o/o : 75,82	H o/o : 8,09

b) Dosage de N (Kjeldahl) :

Subst. : 0 g. 3389 ;	ClH N/10 :	11,55 cm ³
Trouvé :	N o/o :	4,77
Calculé :		4,90

Pouvoir rotatoire :

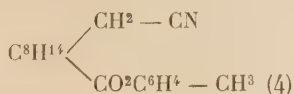
dans l'alcool absolu, pour $c = 9,925$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 2^{\circ}36' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{21} = + 26^{\circ}12'$$

dans le benzène, pour $c = 10,470$.

$$\alpha = + 2^{\circ}44' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{21} = + 26^{\circ}6'$$

§ 4. — *Cyanocampholate de para-crésyle.*



C'est ce dernier dérivé qui s'est montré le plus facile à obtenir et à isoler. Il distille à 248^o-250^o sous 20 mm. Mais il se prend en masse immédiatement, au point d'obstruer le tube à dégagement. Il est très peu soluble dans l'éther, à peine plus soluble dans l'alcool absolu, à chaud comme à froid. Dans le benzène, il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Cette circonstance permet d'isoler facilement ce corps à l'état cristallisé et si les cristaux restent colorés par des traces de résines, un simple lavage à l'éther les fournit blancs et purs. Dans les préparations ultérieures, nous avons évité de distiller; il suffisait alors d'épuiser par le benzène bouillant, laisser cristalliser par refroidissement et laver à l'éther sur l'entonnoir à essorer. Par recristallisation dans le benzène ou l'alcool absolu, on obtient de beaux cristaux fondant à 119° - 120° . A partir de 20 g. de cyanocamphre nous avons obtenu 25 gr. de cyanocampholate de paracrésyle, ce qui correspond à 78 o/o de la théorie.

Une propriété assez curieuse à noter, c'est que ce dérivé para-crésylé donne, avec la soude à 20 o/o, un complexe insoluble dans l'eau et tout à fait analogue à celui que forme le cyanocamphre lui-même. Dans les mêmes conditions, les dérivés ortho et méta ne donnent aucun précipité.

Avec la soude à 10 o/o le dérivé para lui-même ne donne pas de précipité. On doit donc s'en tenir à cette concentration pour le purifier du cyano-camphre qu'il pourrait contenir.

Analyse :

a) Dosage de C et H.

Subst. : 0 g.	1855;	CO ² : 0 g.	5151;	H ² O : 0 g.	1315
Trouvé :		C o/o :	75,72	H o/o :	7,87
Calculé pour C ¹⁸ H ²³ O ² N :			75,79		8,07

b) Dosage de N (Kjeldahl).

Subst. : 0 g.	3197;	SO ⁴ H ² N / 10 :	11, 4 cm ³
Trouvé :		N o/o :	4,99 »
Calculé :			4,90 »

Constantes : F = 119° - 120° E₂₀ = 254° (corr.).

Pouvoir rotatoire :

dans le benzène, pour c = 5,700 tube de 1 dm. :

$$\alpha = + 1^{\circ}0, \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{20} = + 17^{\circ}32' (1).$$

(1) Et non + $170^{\circ}32'$ comme il a été dit par erreur dans une publication antérieure [C. R., 172, 981 (1921)].

Dans l'alcool absolu, la solubilité est trop faible pour que la mesure puisse avoir une signification précise.

En effet, pour $c = 0,7752$ on a trouvé $\alpha = + 10'$ on $+ 12'$, d'où on tirerait respectivement pour $[\alpha]_D^{11}$ les valeurs :

$$+ 21^{\circ}30' \quad \text{ou} \quad + 25^{\circ}45'.$$

ART. 2. — A PARTIR DE L'ACIDE CYANOCAMPHOLIQUE

La méthode de préparation des cyanocampholates, ci-dessus décrite, nous ayant fourni comme résidu une certaine quantité d'acide cyanocampholique, nous avons voulu l'utiliser pour préparer directement les éthers en passant par le chlorure de cyanocampholyle, obtenu lui-même très aisément en traitant l'acide cyanocampholique par SOCl_2 , suivant la méthode connue.

§ 1. — *Cyanocampholates de crésyle.*

Sur le chlorure d'acide ainsi préparé et dilué dans C^6H_6 , on peut faire agir le crésol de deux manières. Ou bien on fait tomber sur le chlorure d'acide le crésol dissous dans C^6H_6 et additionné de pyridine. Ou bien on supprime la pyridine en faisant agir le chlorure d'acide sur le crésylate de sodium ⁽¹⁾. Cette dernière méthode nous a paru de beaucoup la plus pratique. La disparition du crésylate indique que la réaction est terminée. On épuise alors par l'eau bouillante, puis par NaOH . Ces liqueurs de lavage réunies, puis acidulées, abandonnent une huile fortement colorée qui est le crésol en excès et qu'on récupère. La solution benzénique,

(1) Le crésylate s'obtient en chauffant doucement au bain-marie, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le mélange théorique de Na et de crésol. La combinaison se fait très régulièrement et beaucoup mieux à sec qu'en milieu benzénique. On dilue alors dans le benzène pour modérer l'action du chlorure d'acide. Pour l'obtenir facilement et complètement au sein d'un liquide, il faut alors utiliser un carbure à point d'ébullition élevé : le xylol convient parfaitement à cet objet.

intégralement traitée comme il a été indiqué plus haut, fournit le cyanocampholate cherché. En partant de 39 g. d'acide cyanocampholique, nous avons obtenu 47 g. de dérivé ortho-crésylé, ce qui correspond à 84 o/o de la théorie, alors qu'en partant directement du cyanocamphre nous n'avions pas dépassé 60 o/o (voir p. 20).

§ 2. — *Cyanocampholate d'éthyle.*

Par la méthode que nous venons de décrire, nous avons préparé un autre éther-sel, déjà connu, le cyanocampholate d'éthyle (¹). A cet effet, nous avons fait tomber directement l'alcool absolu sur le chlorure de cyanocampholyle, sans solvant ni pyridine. La réaction, très modérée, a été terminée par chauffage au bain-marie. Après avoir éliminé l'alcool en excès, on traite le résidu par CO_3Na^2 pour séparer les produits acides, et on épuise à l'éther. L'éther étant chassé à son tour, la distillation permet d'isoler un corps qui passe entièrement à 169°, sous 13 mm. et marque une forte tendance à la prise en masse. Par simple séchage sur plaque poreuse nous avons un corps blanc et pur fondant à 57°-58°.

Le mélange de ce corps avec du cyanocampholate d'éthyle fond aussi à 57°-58°.

A partir de 39 g. d'acide, nous avons obtenu 42 g. d'éther, ce qui correspond à 94 o/o de la théorie.

Rendement excellent, facilité et rapidité d'emploi, propreté du produit, font de ce procédé la méthode de choix pour la préparation du cyanocampholate d'éthyle.

§ 3. — *Préparation directe de l'acide cyanocampholique.*

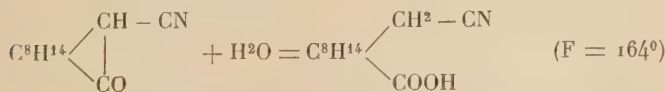
Pour donner à la méthode ci-dessus toute sa valeur, il faudrait pouvoir préparer facilement l'acide cyanocampholique à partir du cyanocamphre, sans être obligé de passer

(¹) A. HALLER, *C. R.*, **109**, 69 (1889).

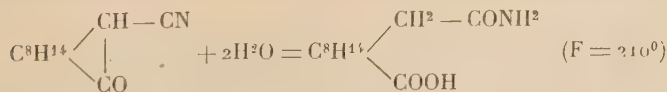
par le traitement à l'autoclave décrit plus haut (p. 19), qui ne fournit l'acide libre que comme produit secondaire et en quantité relativement faible.

M. Minguin a indiqué une technique qui serait extrêmement simple et rapide ⁽¹⁾. Elle consiste à « dissoudre le cyanocamphre dans KOH alcoolique, et à abandonner alors à douce chaleur pendant 10 minutes. On précipite par l'eau et reprend par l'éther. Par évaporation du solvant, il se forme des cristaux d'acide cyanocampholique fondant à 164°. Le rendement est théorique ».

Opérant exactement dans les mêmes conditions, nous avons obtenu des résultats tout à fait différents. La quantité d'acide formé au bout du temps indiqué étant pratiquement nulle, nous avons été amené à prolonger le chauffage pendant une durée de plusieurs heures, puis à élever la température jusqu'à celle du bain-marie, puis encore à augmenter la concentration de la potasse alcoolique de 10 à 40 o/o : nous n'avons vu se transformer qu'une fraction assez médiocre du cyanocamphre mis en œuvre. Par ailleurs, si on chauffe au bain de sable, de façon à faire bouillir la solution alcaline de cyanocamphre, l'hydrolyse devient rapide, mais elle porte à la fois sur la fonction cétone et sur la fonction nitrile et, suivant le temps de chauffe, nous avons obtenu un mélange d'où nous avons séparé, en proportions variables, l'acide cyanocampholique :

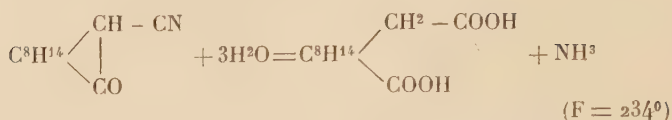


l'acide homocamphoramique (hydroxycamphocarbamique) :



(1) MINGUIN, *Ann. Chim. Phys.*, 6, 30, 522 (1893).

et l'acide homocamphorique :



ce dernier subsistant seul, si le chauffage est suffisamment prolongé.

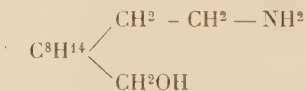
Nous nous proposons de reprendre cette étude dès que nous disposerons d'une quantité suffisante de cyanocamphre.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DES ÉTHERS CYANOCAMPHOLIQUES

Le cyanocampholate de métacrésyle étant moins avantageux à produire que les deux autres isomères, ce sont ces derniers que nous avons utilisés en vue d'étudier leur réduction. Nous y avons ajouté, à titre de comparaison, un essai sur l'éther éthylique.

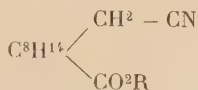
ART. 1^{er}. — ALCOOL α -AMINOHOMOCAMPHOLIQUE



Pour préparer ce corps, nous avons employé la méthode de Bouveault et Blanc ⁽¹⁾, c'est-à-dire la réduction par l'alcool absolu et le sodium en vue d'atteindre simultanément la fonction nitrile et la fonction éther-sel du cyanocampholate ⁽²⁾ :

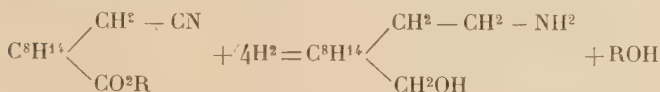
⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *C. R.*, **136**, 1676 et **137**, 60. Cf. *Bull. Soc. Chim.*, [3], **29**, 787 (1903).

⁽²⁾ Un essai de réduction catalytique par H et le platine en milieu toluénique, soit à froid, soit à la température d'ébullition du toluène, ne nous a donné qu'un résultat purement négatif. Le cyanocampholate a été récupéré intégralement.



R pouvant être ici soit $-\text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^3$, soit $-\text{C}^2\text{H}^5$.

La réduction, pour être totale, exigeant 8 atomes d'hydrogène, nous avons donc constamment mis en œuvre 24 atomes de Na par molécule de cyanocampholate et un poids d'alcool absolu égal à 5 fois celui du sodium employé :



Comme on devait s'y attendre, le rendement a été fortement influencé par la température à laquelle a été opérée la réaction. En terminant au bain-marie, comme nous le faisons au début, nous n'avons pas dépassé un rendement de 45 o/o. Aussi avons-nous employé systématiquement le bain d'huile à 150°-160° pour terminer la réaction (1). Dans ces conditions, en partant de 33 g. de cyanocampholate de crésyle, nous avons obtenu 19 g. de produit brut et finalement 15 g. 5 de produit pur distillant à 164°-165° sous 13 mm. ; le rendement en produit pur étant ainsi de 72 o/o de la théorie.

La réduction terminée, on étend d'eau et on chasse l'alcool soit à la pression ordinaire, soit à pression réduite. Mais on doit vérifier soigneusement si le liquide distillé ne présente pas une réaction alcaline, ce qui prouverait un entraînement de l'amino-alcool.

La liqueur sodique est épuisée à l'éther et la solution éthérée est lavée par SO^4H^2 au 1/5. L'éther retient, s'il y a

(1) Des essais comparatifs en présence des alcools butylique ou amylque ne nous ont procuré aucun avantage marqué au point de vue du rendement. Et comme la masse d'alcool nécessaire pour dissoudre tout le sodium, croît proportionnellement à son poids moléculaire, on est alors obligé de mettre en œuvre des volumes exagérés de liquide.

lieu, le cyanocampholate non réduit, tandis que l'amino-alcool est fixé par l'acide.

S'il y a eu entraînement, ce qui est arrivé dans certains cas, l'alcool distillé est acidulé par un très léger excès de SO^4H^2 concentré. Le liquide se trouble et après un repos suffisant, on isole, par essorage, le sulfate d'amine tout à fait pur. On peut aussi chasser l'alcool par distillation, réunir les deux portions sulfuriques et les traiter par un excès de NaOH qui met l'amino-alcool en liberté. On épuise alors à l'éther, sèche sur SO^4Na^2 , chasse l'éther et distille.

L'amino-alcool passe à 164° - 165° sous 13 mm. ⁽¹⁾. On recueille ainsi un liquide visqueux, incolore, qui, étant mis dans l'exsiccateur à vide en présence de CaO , se prend progressivement en une masse bien blanche. Cette masse, très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, cristallise en amas grumeleux assez analogues à ceux du camphre et dont le point de fusion se fixe à 76° - 77° . C'est une base qui se carbonate très facilement dans l'air humide.

Analyse :

a) Dosage de C et H :

Subst. : 0 g. 1686 ;	CO^2 : 0 g. 4420 ;	H^2O : 0 g. 1851
Trouvé :	C o/o : 71,49	H o/o : 12,20
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{ON}$:	71,35	12,43

b) Dosage de N (Dumas) :

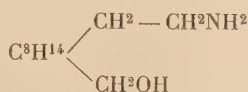
Subst. : 0 g. 2780	$V(t, p) = 17,95 \text{ cm}^3$
$p = \text{H} - f = 750 \text{ mm.}$	$t = 17^{\circ}8$

d'où :

N o/o =	7,48
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{ON}$:	7,57

Le corps répond à la formule :

⁽¹⁾ Et non 172 degrés sous 15 mm. comme il avait été dit dans une publication antérieure, *C. R.*, **174**, 1235 (1922).



C'est l'alcool α -amino-homocampholique.

Constantes :

$$F = 76^{\circ} - 77^{\circ} \quad E_{13} = 164^{\circ}5 - 165^{\circ}5 \text{ (corr.)}$$

Pouvoir rotatoire :

dans le benzène, pour $c = 0,9250$, tube de 2 dm. :

$$\alpha = + 1^{\circ}18' \quad \text{d'où : } [\alpha]_D^{21} = + 68^{\circ}43'$$

dans l'alcool absolu, pour $c = 5,029$, tube de 1 dm. :

$$\alpha = + 3^{\circ}58' \quad \text{d'où : } [\alpha]_D^{15} = + 78^{\circ}52'$$

Réduction du cyanocampholate d'éthyle.

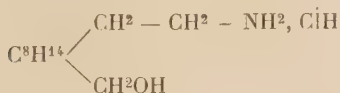
Cette réduction a été faite, comme celle des cyanocampholates de crésyle, par le sodium et l'alcool absolu. La réaction a été poursuivie au bain d'huile à 1500-1600.

Dans ces conditions, en partant de 22 g. de cyanocampholate d'éthyle nous avons obtenu 12 g. d'amino-alcool pur, passant à 178° sous 25 mm., soit 66 o/o de la théorie.

Repris par l'éther, il fournit des cristaux fondant à 76°-77°. Ce résultat montre, qu'à la température indiquée, il n'y a pas eu de différence notable entre la réduction de l'éther éthylique et celle de l'éther crésylique.

ART. 2. — DÉRIVÉS DE L'AMINO-ALCOOL

Chlorhydrate de l'amino-alcool.



A une solution étherée de l'amino-alcool on ajoute une

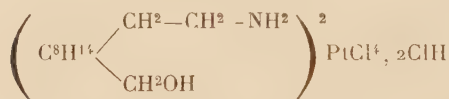
solution éthérée de ClH sec. Le chlorhydrate se forme immédiatement, à l'état de précipité cristallin. Après contact prolongé au sein de l'éther, on sépare par essorage et sèche dans le vide. Cristaux microscopiques fondant à 204°-206° avec décomposition. Très solubles dans l'eau. Très hygroscopiques.

Analyse :

Dosage de Cl :

Subst. :	0 g. 1792 ;	NO ³ Ag N/10 :	7,95 cm ³
Trouvé :	Cl o/o :		15,74
Calculé pour	C ¹¹ H ²⁴ ONCl :		16,02

Chloroplatinate



Obtenu par action de l'acide chloroplatinique sur la solution alcoolique de l'amino-alcool. Masse fibreuse jaunâtre.

Analyse :

Dosage de Pt :

Subst. :	0 g. 1556 ;	Pt :	0 g. 0384
Trouvé :		Pt o/o :	24,67
Calculé pour	(C ¹¹ H ²³ ON) ² PtCl ⁴ , 2ClH :		25,00

Sulfate (C¹¹H²³ON)².SO⁴H²

Dans la solution alcoolique de l'amino-alcool on ajoute SO⁴H² à 50 o/o jusqu'à neutralité exacte. On laisse évaporer l'alcool et abandonne à 0°. Le sulfate se dépose en petits cristaux très blancs qu'on dessèche dans le vide sulfurique.

On peut aussi, comme nous l'avons vu, l'obtenir d'emblée en acidulant par SO⁴H² concentré la solution alcoolique contenant l'amino-alcool entraîné au cours de la distillation.

Ce sulfate est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Dosage de SO^4H^2 :

Subst. : 0 g. 2000	SO^4Ba : 0 g. 0999
Trouvé :	SO^4H^2 o/o : 21,00
Calculé pour $(\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{ON})^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$:	20,94

Action de l'isocyanate de phényle.

L'isocyanate de phényle donne, avec les alcools, des phényluréthanes et, avec les amines, des phénylurées. Nous avons donc traité l'amino-alcool (1 mol.) par un léger excès (2,5 mol.) d'isocyanate de phényle. Le mélange, d'abord liquide, est abandonné à une douce chaleur et se transforme bientôt en une masse vitreuse très dure. On le reprend par du benzène humide pour éliminer, à l'état de diphenylurée, l'excès d'isocyanate. Le résidu, très soluble dans l'éther, l'alcool, etc., n'a pu, par aucun moyen, être amené à cristalliser. Cependant la solution étherée abandonne une masse qui, portée sur terre poreuse et soumise au vide sulfurique, se boursoffle en une mince pellicule d'aspect vitreux. Cette pellicule se brise en petites paillettes brillantes, restées très légèrement jaunâtres malgré deux traitements prolongés au noir animal.

C'est sur ces paillettes qu'ont été faites les analyses.

Analyse :

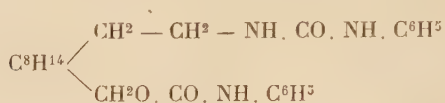
a) Dosage de C et H

Subst. : 0 g. 1768;	CO^2 : 0 g. 4572;	H^2O : 0 g. 1243
Trouvé :	C o/o : 70,49	H o/o : 7,81
Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{33}\text{O}^3\text{N}^3$:	70,92	7,80

b) Dosage de N (Kjeldahl)

Subst. : 0 g. 1867;	$\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/10$: 12,6 cm ³
Trouvé :	N o/o : 9,44
Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{33}\text{O}^3\text{N}^3$:	9,92

Ce qui correspond bien à la phénylurée-uréthane.

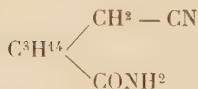


Il est à supposer qu'une trace de résines suffit à teinter légèrement le corps obtenu et à empêcher sa cristallisation.

Nous avons essayé également de faire l'urée en traitant soit le sulfate, soit le chlorhydrate de l'amino-alcool par l'isocyanate de potassium. Malheureusement, ce sel est très peu soluble dans l'alcool et malgré un chauffage très prolongé au bain marie, nous n'avons pu obtenir de combinaison définie.

CHAPITRE IV

AMIDE CYANOCAMPHOLIQUE



Cet amide se prépare très aisément en formant d'abord le chlorure de cyanocampholyle par action de SOCl_2 sur l'acide, puis en faisant arriver un courant de NH_3 sec dans le chlorure d'acide en solution étherée. L'amide précipite immédiatement. Il est plus simple encore de faire tomber, en agitant constamment, le chlorure d'acide dans une solution concentrée de NH_3 , ce qui évite l'obstruction du tube à dégagement.

L'amide formé, très soluble dans l'alcool absolu à chaud, se sépare, par simple refroidissement, en petits cristaux blancs, fondant à $174^{\circ}5-175^{\circ}$. Il est très peu soluble dans l'éther.

Analyse :

a) Dosage de C et H.

Subst. : 0 g. 1719 ;	CO ² , 0 g. 4293 ;	H ² O : 0 g. 1474
Trouvé :	C o/o : 68,11	H o/o : 9,52
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ ON ² :	68,04	9,27

b) dosage de N (Kjeldahl).

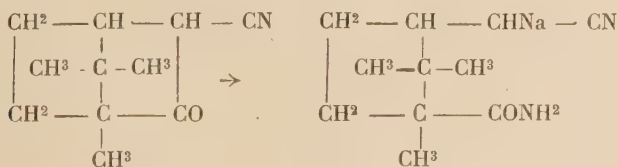
Subst. : 0 g. 1192 ;	ClH N/10 : 12,35 cm ³
Trouvé :	N o/o : 14,50
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ ON ² :	14,43

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 1.051$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 0^{\circ}54' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{16} = + 85^{\circ}38'.$$

Il nous a paru intéressant de chercher à préparer l'amide cyanocampholique par une autre voie. On pouvait, en effet, se demander si sous l'action de l'amidure de sodium, on ne provoquerait pas l'ouverture du noyau, d'après le mécanisme suivant :



Nous avons donc traité, dans le toluène bouillant, 6 g. de cyanocamphre par un excès (2 g.) d'amidure. Dès le début de l'attaque, on constate un dégagement d'ammoniac. La réaction terminée, on reprend par l'eau, épuise par NaOH à 20 o/o qui forme immédiatement le complexe ordinaire avec le cyanocamphre, et finalement on retrouve 6 g. d'un corps fondant à 126° et qui est le cyanocamphre intégralement régénéré. Il n'y a pas eu, dans les conditions indiquées, de coupure du noyau.

DEUXIÈME PARTIE

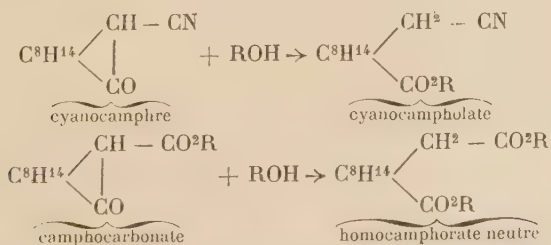
Préparation et réduction des éthers homocamphoriques.

CHAPITRE PREMIER

ÉTHERS HOMOCAMPHORIQUES

M. Haller ⁽¹⁾ a le premier décrit une méthode de préparation des éthers homocamphoriques. Il chauffait en tube scellé un mélange d'acide homocamphorique ou mieux d'éther cyanocampholique avec un alcool saturé de ClH.

Ultérieurement MM. Haller et Minguin ⁽²⁾ ont indiqué une autre méthode qui consiste à chauffer en tube scellé, à 150-200°, pendant 24 heures, un mélange d'éther camphocarbonique et d'alcoolate de Na. La réaction est de tous points comparable à celle que nous avons décrite à propos des cyanocampholates :



⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, **109**, 113 (1889).

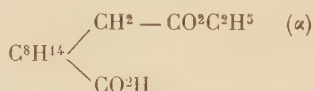
⁽²⁾ HALLER et MINGUIN, *C. R.*, **110**, 410 (1890).

Mais le rendement est affecté par une décomposition partielle de l'éther camphocarbone, avec formation de camphre et de CO^2 .

Il nous a paru préférable de partir directement de l'acide homocamphorique, que l'on obtient très facilement avec un rendement quantitatif, en appliquant la méthode indiquée par M. Haller ⁽¹⁾, et déjà signalée page 26.

ART. 1^{er}. — ETHER α -HOMOCAMPHORIQUE

La préparation de cet éther se fait très simplement par action de l'alcool saturé de ClH sur l'acide homocamphorique, ainsi que l'a indiqué M. Haller ⁽²⁾. En maintenant en contact pendant 48 h., puis chauffant au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, nous avons obtenu cet éther avec un rendement à peu près quantitatif. En partant de 60 g. d'acide homocamphorique, nous avons obtenu 67 g. d'acide-éther α -homocamphorique,



soit 99 o/o de la théorie. Il n'y avait que des traces d'éther neutre qu'on élimine facilement en reprenant par CO^3Na^2 et épuisant la solution alcaline par l'éther.

Notre produit, soigneusement purifié et finalement recristallisé dans C^6H^6 , fond à 56°-56°5 ⁽³⁾.

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 4,183$, tube de 1 dm. :

$$\alpha = + 2^020' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{17} = + 55^047'.$$

⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, **87**, 929 (1878).

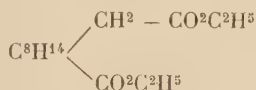
⁽²⁾ A. HALLER, *C. R.*, **109**, 112 (1889).

⁽³⁾ C'est par une erreur d'impression que ce corps a été publié comme fondant à 44°-45°.

ART. 2. — HOMOCAMPHORATES NEUTRES

En vue d'éviter les inconvénients ci-dessus indiqués, nous nous sommes proposé de partir de l'homocamphorate acide, d'en former le chlorure d'acide correspondant et de le faire agir directement sur l'alcool absolu.

En remplaçant, d'autre part, l'alcool absolu par du phénate de sodium, nous avons préparé l'éther mixte d'éthyle phényle. La méthode est tout à fait générale.

§ 1^{er}. — *Homocamphorate de diéthyle.*

Dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à robinet, on traite l'homocamphorate acide par un léger excès de SOCl^2 . L'attaque est très faible à la température ordinaire. En chauffant légèrement au bain-marie, elle se fait très normalement. Quand le dégagement des gaz acides a cessé, on chasse à la trompe l'excès de SOCl^2 , puis on introduit un excès d'alcool absolu. Là encore la réaction s'amorce lentement et ne devient active que par chauffage au bain-marie.

Quand elle est terminée, on chasse l'alcool en excès, traite par une solution saturée de CO^3NaH et épuise par l'éther.

La liqueur alcaline, acidulée par SO^4H^2 au 1/5 et épuisée à l'éther, abandonne l'éther acide qui a échappé à la réaction.

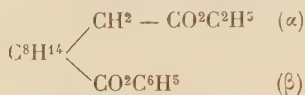
La solution étherée, séchée sur SO^4Na^2 , est soumise à la distillation, après évaporation du solvant. On observe un palier absolument net à 175° sous 17 mm. ⁽¹⁾ et le résidu est

(1) D'après HALLER et MINGUIN (*C. R.*, **410**, 410), ce corps aurait comme point d'ébullition 205°-210° sous 20 mm. et 220°-230° sous 150 mm.

En réalité il faut lire 205°-210° sous 120 mm. et alors tout: contradiction disparaît.

peu important. En partant de 100 g. d'éther acide nous avons obtenu 98 g. d'éther neutre, ce qui correspond à 88 o/o de la théorie. La quantité d'éther acide récupéré fut de 3 g.

§ 2. — *Homocamphorate de α -éthyle- β -phényle.*



Au cours de la réduction de l'éther diéthylique, nous avons eu, comme on le verra plus loin, beaucoup de peine à séparer par distillation les produits de la réaction dont les points d'ébullition étaient trop voisins. Cette difficulté, déjà rencontrée par d'autres auteurs, les a amenés à éthérifier l'acide en position β par une molécule lourde telle que le phénol ⁽¹⁾. Nous avons donc envisagé la préparation d'un homocamphorate mixte d'éthyle et phényle.

Partant de l'acide éther α -homocamphorique, on forme le chlorure d'acide par SOCl_2 et on le fait agir sur un léger excès de phénate de sodium, au sein de C^6H^6 . La réaction s'amorce immédiatement et dégage de la chaleur, mais pour la terminer il faut chauffer au bain-marie. On voit la masse blanche du phénate sodique se dissoudre presque complètement. On reprend par l'eau à plusieurs reprises, puis par CO_3Na^2 . Enfin le benzène est chassé au bain-marie et le résidu soumis à la distillation.

Au voisinage de 100° , dans le vide, une petite quantité de phénol distille d'abord. Puis le thermomètre monte rapidement à 200° et lentement de 200° à 220° . Enfin la portion principale distille à 221° - 224° sous 12-14 mm. sous la forme d'un liquide incolore très visqueux. Par rectification, la por-

(¹) RUPE et LAUGER, *Helv. Chim. Act*, III, 572 (1920); M. HALLER et Mme RAMART-LUCAS, *C. R.*, 173, 684 (1921); Leroide, *Ann. Chim.* [9], 16, 385 (1921).

tion 200°-220° fournit une petite quantité d'éther neutre qui est jointe à la partie principale.

A partir de 100 g. d'homocamphorate de monoéthyle, on a obtenu 113 g. d'éther mixte, sensiblement pur, soit 82 o/o de la théorie (1).

Abandonné au repos à la température ordinaire, le liquide se prend lentement en une masse pâteuse. Dès qu'on la comprime légèrement avec une baguette de verre, par exemple pour en prélever une partie, elle se transforme de proche en proche en un produit d'aspect farineux formé de cristaux microscopiques.

Ce corps est extrêmement soluble dans les dissolvants organiques usuels : éther, benzène, alcool, ligroïne, etc. Aussi le solvant a-t-il le temps de s'évaporer complètement avant la formation de cristaux. Pour obtenir des cristaux bien formés, nous avons redissous la masse dans l'alcool absolu, puis avec un tube effilé nous avons fait arriver, au fond du récipient, une mince couche d'eau. Au bout de deux jours, il s'est formé de beaux cristaux. Finalement, il s'est accumulé dans l'eau une très petite quantité de substance jaunâtre, qui souillait les derniers cristaux, et dont on s'est facilement débarrassé par contact avec la terre poreuse.

En abandonnant alors à l'évaporation très lente une solution de ces cristaux dans l'alcool absolu, on obtient finalement de très beaux cristaux en lames allongées et aplaties de plusieurs centimètres de longueur.

Le point de fusion se fixe à 51°-51°5.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1764 ;	CO ² : 0 g. 4654 ;	H ² O : 0 g. 1291
Trouvé :	C o/o : 71,96	H o/o : 8,25
Calculé pour C ¹³ H ²⁶ O ⁴ :	71,70	8,17

(1) Nous avons essayé d'obtenir cet éther mixte par une autre voie, c'est-à-dire en faisant agir en tube scellé le phénate de Na sur l'éther diéthylique, pensant que le reste — C²H³ déplacerait — C²H⁵.

L'action n'a pas eu lieu et nous avons retrouvé tout le phénol à l'état libre.

Constantes :

$$F = 51^0.51^05 \quad E_{42} = 226^0 \text{ (corr.)}.$$

Pouvoir rotatoire :

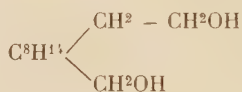
dans l'alcool absolu, pour $c = 9,642$, tube de 1 dm. :

$$\alpha = + 2^040' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{19} = + 27^035'$$

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES HOMOCAMPHORATES NEUTRES

ART. 1^{er}. — GLYCOL HOMOCAMPHORIQUE

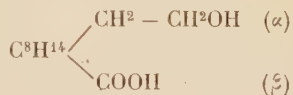


§ 1. — A partir de l'homocamphorate de diéthyle.

La réduction est faite par la méthode de Bouveault et Blanc, comme il a été dit plus haut à propos des cyanocampholates.

L'alcool ayant été chassé, le résidu repris par l'eau est épuisé à l'éther.

La solution alcaline, acidulée par SO^4H^2 au 1/5, abandonne un acide-alcool qui est :



comme nous le verrons plus loin.

La solution étherée est séchée sur SO^4Na^2 , l'éther est chassé et le résidu distillé dans le vide. La portion principale passe à $180^0\text{--}183^0$ sous 20 mm. Comme l'homocamphorate de diéthyle passe à 175^0 sous 17 mm. on pourrait se demander si

la réduction n'a pas été nulle. Cependant le liquide recueilli, incolore comme l'homocamphorate de départ, est beaucoup plus visqueux. Soumis au refroidissement à -13° , il devient très épais, presque solide, mais sans tendance à la cristallisation.

Seule l'analyse peut lever le doute. On trouve :

C o/o : 69,27 H o/o : 10,86

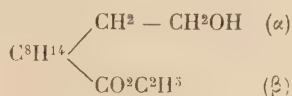
Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$:

C o/o : 70,97 H o/o : 11,82

On aurait, pour l'homocamphorate neutre, respectivement :

C o/o : 66,66 H o/o : 9,63

Il s'est donc formé un produit de réduction. Mais la réduction a pu être incomplète et s'arrêter au stade intermédiaire, c'est-à-dire à l'éther-alcool :



pour lequel le calcul indique :

C o/o : 68,42 H o/o : 10,52

On aurait donc, selon toute vraisemblance, un mélange de glycol et d'éther alcool.

Pour le vérifier, une partie de ce produit est soumise à l'action d'un excès de KOH alcoolique, au bain marie, avec réfrigérant à reflux, pendant plusieurs heures. On en sépare finalement deux portions, l'une acide, identique à l'acide alcool déjà mentionné, l'autre qui distille en donnant vers 180° , sous 24 mm., un palier peu net. Le liquide recueilli est incolore et très visqueux.

L'analyse donne cette fois :

C o/o : 70,52 H o/o : 11,55

ce qui montre qu'on se rapproche du glycol, mais qu'il y a encore une certaine portion d'éther-alcool.

Ce mélange est soumis une seconde fois à l'action de KOH alcoolique, mais cette fois la température est portée au bain d'huile à 150° pendant 8 heures.

On obtient encore une portion acide, qui est l'acide alcool déjà obtenu. La portion soluble dans l'éther, distillée dans le vide, donne un palier très net à 174°-175° sous 12 mm. On recueille ainsi un liquide incolore, extrêmement visqueux, qui, par frottement avec une baguette de verre, se solidifie et durcit presque instantanément.

Cette substance est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. En revanche, elle est à peu près insoluble dans le benzène, même à l'ébullition. Examinée à la lumière artificielle la liqueur benzénique paraît homogène et présente des colorations spectrales très brillantes, mais à la lumière du jour on distingue très nettement le ménisque de séparation des deux liquides.

Par évaporation lente de la solution étherée, on obtient des cristaux fondant à 63°-63°5.

Analyse :

Subst. :	0,1696 ;	CO ² :	0 g. 4412 ;	H ² O :	0 g. 1809
Trouvé :		C o/o :	70,94	H o/o :	11,85
Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ² :			70,97		11,82

C'est bien le glycol attendu.

Constantes : $E_{12} = 177^0-178^0$ (corr.).

Pouvoir rotatoire, dans l'alcool absolu, pour $c = 5,549$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 4^030'$$

$$\text{d'où} \quad [\alpha]_D^{21} = + 81^05'.$$

Dans la meilleure opération, à partir de 34 g. d'éther neutre, nous avons obtenu 9 g. de glycol, soit 38 o/o de la théorie, le reste était l'acide alcool.

Ces résultats prouvent que même un moyen d'hydrogénation aussi énergique que celui de Bouveault et Blanc, s'il

réduit immédiatement la fonction éther camphorique en position α , n'atteint que difficilement et incomplètement l'éther β .

A la fin de l'opération, quand on introduit de l'eau pour détruire l'alcoolate de sodium, l'éther non réduit se saponifie. Mais, malgré un chauffage de plusieurs heures au bain-marie, la saponification reste incomplète. Pour la rendre intégrale, un chauffage au-dessus de 150 degrés est nécessaire.

§ 2. — *A partir de l'homocamphroate d'éthyle et phényle.*

Un premier essai de réduction, comme ci-dessus, a été terminé au bain-marie. Après traitement ordinaire, on a obtenu finalement une portion sodique et une portion éthérée.

La portion sodique, acidulée par SO^4H^2 au 1/5, laisse sur-nager une huile fortement colorée et à odeur de phénol. Cette huile, épuisée à l'éther, est reprise par CO^3Na^2 . Par décantation on isole une portion éthérée qui contient le phénol, et une portion aqueuse d'où on reprecipite un corps que l'on identifie avec l'acide alcool comme ci-dessus.

La solution éthérée qui contient le produit neutre de la réduction est séchée, puis soumise à la distillation, après que l'éther a été chassé. On observe un palier très net à 176°-177° sous 13 mm. et on recueille un liquide très visqueux, légèrement coloré et ayant encore l'odeur de phénol. Grâce au froid extérieur, le liquide s'épaissit bientôt et se solidifie par agitation. Mis sur plaque poreuse et repris par l'éther, il fournit des cristaux fondant à 60°5-61°5. Une nouvelle cristallisation dans l'éther, donne finalement des cristaux dont le point de fusion se fixe à 63°-63°5. C'est le glycol attendu. A partir de 20 g. d'homocamphorate mixte

on a obtenu 6 g. de glycol brut, souillé de traces de phénol, ce qui équivaut à environ 50 o/o de la théorie.

On voit ainsi : 1° que dans des conditions identiques, la réduction de l'éther β -phénylique se fait mieux que celle de l'éther β -éthylrique; 2° que la saponification surtout, si pénible avec l'éther éthylrique, a été rapide et complète avec l'éther phénylique.

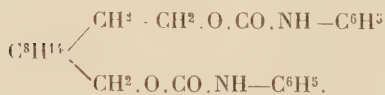
Un second essai de réduction a été fait dans les mêmes conditions, mais terminé au bain d'huile, à 150°. Tout le reste du traitement a été conduit comme ci-dessus, sauf que la solution étherée du glycol a été lavée avec de la soude à 20 o/o pour la débarrasser des traces de phénol. Dans ces conditions le glycol s'est solidifié immédiatement par simple agitation à la baguette de verre.

A partir de 20 g. d'homocamphorate mixte, on a obtenu 7 g. de glycol, correspondant à 12 g. d'éther mixte, soit 60 o/o de la théorie. Par ailleurs on a isolé 5 g. d'acide-alcool correspondant à 8 g. d'éther mixte, soit 40 o/o de la théorie.

En résumé, par une élévation convenable de la température, on peut d'emblée obtenir le glycol homocamphorique par réduction de l'éther diéthylique, et en même temps l'acide alcool correspondant, par saponification de l' α -alcool β -éther. Mais la présence d'un radical phényle en β facilite nettement la réduction et surtout la saponification des éthers homocamphoriques.

ART. 2. — DÉRIVÉS DU GLYCOL

Phényluréthane



2 g. de glycol sont abandonnés à une douce chaleur avec 4 g. d'isocyanate de phényle. Au bout de quelques jours, le

mélange devient visqueux, puis solide. La masse, reprise par le benzène humide, laisse séparer, par filtration, une très petite quantité de cristaux fondant à 230° et qui sont de la diphenylurée. Après évaporation du benzène, le résidu, très visqueux, est dissous dans l'alcool à 95° . Lentement, la solution laisse déposer, en belles houppes nacrées et soyeuses, des cristaux blancs très nets, fondant à 115° - $115^{\circ}5$.

Analyse :

a) Dosage de C et H.

Subst. : 0 g. 1764 ;	CO ² : 0 g. 4869	H ² O : 0 g. 1276
Trouvé :	C o/o : 70,59	H o/o : 7,53
Calculé pour C ²⁵ H ³² O ⁴ N ² :	70,75	7,54

b) Dosage de N (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 2607 ;	SO ⁴ H ² N/10 : 12,75 cm ³
Trouvé :	N o/o : 6,84
Calculé :	6,60

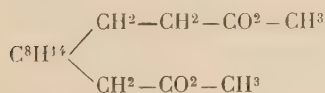
Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 5,716$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 1^{\circ}48'$$

$$\text{d'où } [\alpha]_D^{21} = + 31^{\circ}29'.$$

Dérivé acétylé :



4 g. de glycol sont additionnés de 6 g. de pyridine. Dans le ballon, maintenu à quelques degrés au-dessous de 0° , on fait tomber peu à peu, en agitant, 4 g. de chlorure d'acétyle dissous dans C⁶H⁶. Chaque goutte en tombant produit un précipité blanc. Le ballon, retiré du mélange réfrigérant, est abandonné pendant quelques heures à la température ordinaire. On agite fréquemment. On ajoute alors de l'eau pour détruire le chlorure d'acétyle en excès. La solution C⁶H⁶ est

lavée par SO^4H^2 étendu, pour enlever la pyridine, puis traité par CO^3Na^2 pour éliminer les traces d'acide. Enfin la solution C^6H^6 , séchée sur SO^4Na^2 , est évaporée et soumise à la distillation dans le vide. A $182^\circ\text{--}183^\circ$ sous 13 mm. on recueille 5 g. d'un liquide mobile qui est le dérivé acétylé du glycol.

Analyse :

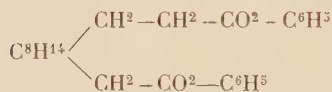
Subst. : 0 g. 1861 ;	CO^2 : 0 g. 4570	H^2O : 0 g. 1625
Trouvé :	C o/o : 66,96	H o/o : 9,76
Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{O}^4$:	66,66	9,66

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 13,370$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 7^0 02' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{21} = + 52^0 36'$$

Dérivé benzoylé :



4 g. de glycol, mélangés à 6 g. de pyridine, sont traités, dans les mêmes conditions que ci-dessus, par 8 g. de chlorure de benzoyle. L'action est beaucoup plus lente et est restée incomplète dans les conditions de l'expérience. A la distillation, il passe d'abord à 175° sous 12 mm., 1 g. 5 d'un corps qu'on a identifié avec le glycol, puis à $295^\circ\text{--}300^\circ$ une seconde portion d'environ 3 g., qui est le dérivé benzoylé. Redistillé dans le vide d'une pompe Pilon, il passe à $276^\circ\text{--}277^\circ$ sous 2 mm. C'est un liquide très visqueux, légèrement coloré en jaune.

Analyse :

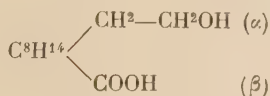
Subst. : 0 g. 1893 ;	CO^2 : 0 g. 5275	H^2O : 0 g. 1296
Trouvé :	C o/o : 75,99	H o/o : 7,60
Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{30}\text{O}^4$:	76,14	7,61

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 9,226$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 3^0 12' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{21} = + 34^0 41'.$$

ART. 3. — TRIMÉTHYL-1-2-2-MÉTHYLOIQUE-1-OXYÉTHYLE-3-CYCLOPENTANE OU α -ALCOOL- β -ACIDE HOMOCAMPHOLIQUE



Cet acide-alcool a été obtenu comme un résidu constant de la réduction des éthers neutres homocamphoriques. La solution sodique, résultant du traitement par l'eau, ayant été épuisée à l'éther pour enlever les produits neutres, est saturée par SO_4H^2 au 1/5. La liqueur ne se trouble guère qu'au voisinage de la neutralité. Si on acidifie davantage, le trouble redisparaît presque complètement. Au bout de deux jours de repos, on trouve de belles aiguilles dont certaines ont jusqu'à 3 ou 4 cm. de longueur. Enchevêtrées les unes dans les autres, elles sont légèrement colorées par des traces de résines. Très solubles dans l'éther, dans l'alcool et dans le benzène bouillant, elles sont au contraire très peu solubles à froid dans ce dernier solvant. On pouvait espérer profiter de cette circonstance pour obtenir le corps cristallisé. En fait, il se forme bien des cristaux de belle apparence, mais quand on les sépare de la liqueur mère ils se présentent comme des noyaux fibreux qui, en se desséchant, prennent un aspect farineux et grisâtre. Ce n'est que par évaporation lente d'une solution alcoolique que nous avons obtenu des cristaux bien formés, quoique de petite taille, et dont le point de fusion se fixe à $130^0\text{—}131^0$.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1414 CO_2 : 0 g. 3615 H_2O : 0 g. 1313

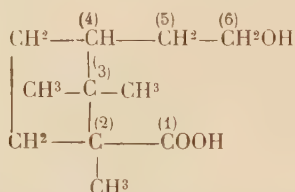
Trouvé :	C o/o : 65,99	H o/o : 9,76
Calculé pour $C^{14}H^{20}O^3$:	66,0	10,0

Dosage acidimétrique.

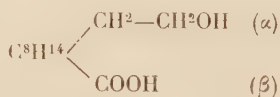
L'acide alcool étant très peu soluble dans l'eau, on en fait une solution à 2/1000. Indicateur : phtaléine. La liqueur titrée de potasse est telle que 20 cm³ sont exactement neutralisés par 19,0 cm³ de liqueur SO⁴H²N/20. Dans ces conditions, pour neutraliser 5 cm³ de liqueur alcaline, il faut, dans un premier essai 23,75 cm³, dans un second 23,80 de la solution acide-alcool. D'où on déduit respectivement M₁ = 200, M₂ = 200,4, ce qui concorde avec les résultats de l'analyse : M = 200.

Action de la chaleur.

Les deux fonctions alcool et acide étant en 1-6,



on pouvait se demander si l'action de la chaleur ne pourrait pas aboutir à la formation d'une ϵ -lactone. Il résulte en effet des travaux de MM. Blaise et Kœhler ⁽¹⁾ que les acides alcools 1-6 de la série grasse, distillés très lentement dans le vide, donnent la lactone correspondante, dont la constitution est établie sans ambiguïté par ce fait que, hydratée par les alcalis, elle redonne l'acide-alcool primitif. Nous avons donc soumis, à la distillation dans le vide, une prise d'essai de 5 g. de l'acide alcool :

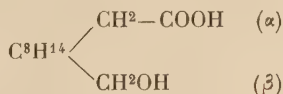


(1) BLAISE et KÖHLER. *C. R.*, **148**, 1772 (1909).

Il se fait un palier à 217^0 - 220^3 sous 22 mm. Les vapeurs se condensent en un liquide incolore qui se solidifie presque immédiatement et fond à 125^05 - 126^05 . Après une seule recristallisation dans l'éther, la fusion se fait à 129^0 - 129^05 . Par fusion mélangée avec l'acide-alcool de départ on a 129^0 - 130^0 . Il en résulte qu'il n'y a pas eu de déshydratation, ou du moins qu'il n'y en a pas eu plus qu'à l'état de traces.

On voit par ces résultats, que la formation des lactones, si facile avec les acides-alcools camphoriques, c'est-à-dire en 1-5, n'a pas lieu avec les acides alcools de l'homologue supérieur. A l'appui de ce fait, il y a lieu de rappeler ici que l'acide homocamphorique ne donne pas l'anhydride ⁽¹⁾, tandis que l'acide camphorique le donne facilement.

ART. 4. — TRIMÉTHYL-1-2-2-OXYMÉTHYLE-1-ÉTHYLOÏQUE-3-CYCLOPENTANE OU ACIDE-ALCOOL β -HOMOCAMPHORIQUE



En vue d'obtenir cet acide alcool, nous avons préparé l' α -acide- β -éther suivant la méthode employée par M. Haller ⁽²⁾, c'est-à-dire par saponification ménagée de l'éther diéthylique. Après plusieurs recristallisations, nous avons trouvé pour cet éther acide un point de fusion $F = 80^05$ - 81^0 .

Nous l'avons soumis à la réduction par le sodium et l'alcool absolu, la masse étant constamment agitée et la température portée à 150^0 au bain d'huile. Après dissolution du sodium, on a ajouté la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre l'alcoolate et le chauffage à 150^0 a été prolongé, avec agitation, pendant 3 heures. Dans ces condi-

⁽¹⁾ HALLER. *Thèse de Paris* (1879); BREDT et ROSEMBERG. *V. Bl. Soc. Chim.* (3) 15, 138 (1896).

⁽²⁾ A. HALLER. *C. R.* 109, 112 (1889).

tions, on espérait que la réduction serait poussée aussi loin que possible, et que si une portion de l'éther y résistait, elle serait ensuite complètement saponifiée.

La réaction terminée, on chasse l'alcool, reprend par l'eau et épuise à l'éther. L'éther retient des traces de produit non acide, à odeur nette de bornéol. La solution sodique peut contenir à l'état de sel de Na : 1° l'acide éther non transformé; 2° l'acide alcool de réduction; 3° l'acide homocamphorique de saponification. Elle est précipitée par SO^4H^2 au 1/5 et épuisée à l'éther. Ce dernier étant éliminé, on redissout la masse par une petite quantité d'éther, qui dans ces conditions, laisse un résidu cristallin, presque blanc, fondant à 231° . Essoré et lavé à l'éther, ce résidu fond finalement à 234° . C'est de l'acide homocamphorique.

La portion dissoute par l'éther contient encore de l'acide homocamphorique et à cause de cela ne cristallise pas, malgré des traitements répétés par le mélange éther-ligroïne ou divers autres solvants. On la soumet alors à la distillation dans le vide. Il se fait deux paliers bien nets. Le premier à 197° - 200° sous 13 mm. et le second à 290° - 295° .

Pendant la seconde partie de la distillation on remarque à divers moments de petites poussées explosives de fumées blanches, qui correspondent vraisemblablement à une décomposition partielle, et de petites quantités de camphre se condensent dans le tube à dégagement.

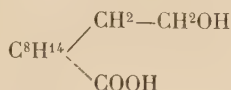
La portion 197° - 200° cristallise au bout de quelques jours. Abandonnée sur plaque poreuse et reprise par l'éther, elle donne des cristaux très blancs fondant à 75° - 76° .

Pensant que c'était l'acide-alcool cherché, nous en avons fait une analyse.

Analyse :

Pds subst. : 0 g. 1546	CO^2 : 0 g. 3622	H^2O : 0 g. 1288
Trouvé :	C o/o : 63,89	H o/o : 9,25

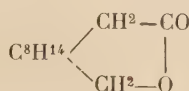
Ce n'est donc pas l'acide alcool :



pour lequel on devrait avoir :

C o/o : 66,0 H o/o : 10,0

moins encore la lactone :



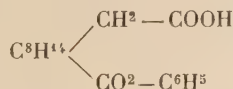
C o, o : 72,63 H o/o : 9,88

Mais c'est presque théoriquement l'acide éther pour lequel on a

C o/o : 64,46 H o/o : 9,09.

Par recristallisation, le point de fusion s'élève à 78°-79° et le mélange avec l'acide éther de départ fond à 79°. Par conséquent la réduction ne s'est pas faite (1).

ART. 5. — HOMOCAMPHORATE ACIDE DE β-PHÉNYLE



Dans l'espoir qu'un reste aryle, plus lourd, rendrait l'éther plus facile à réduire, nous avons préparé l'homocamphorate acide de β-phényle par saponification partielle de l'homocamphorate de α-éthyle-β-phényle déjà décrit.

Pour cela 30 g. de cet éther ont été traités par 2 g. 5 de sodium préalablement dissous dans l'alcool. Le ballon, muni

(1) Dans la préparation de la β-campholide, M. HALLER (*C. R.* 141, 700, 1905) n'a pu obtenir que 26 g. de lactone à partir de 1 kg. de camphorate acide de méthyle. Partant de 15 g. d'éther acide, nous aurions obtenu ici, en proportion, moins de 0,3 g. d'acide alcool, c'est-à-dire des traces impossibles à isoler. On pourrait vraisemblablement leur attribuer le léger abaissement du point de fusion.

d'un réfrigérant ascendant, est chauffé pendant 3 heures au bain-marie. Puis, l'alcool étant chassé, on reprend par l'eau et épuise à l'éther pour éliminer l'éther non saponifié. La liqueur sodique est alors précipitée par SO^4H^2 au 1/5 et épuisée à l'éther. On isole ainsi 22 g. d'un corps assez peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant d'où, par refroidissement, il cristallise en fines aiguilles. Le point de fusion se fixe à 148° - 149° .

Analyse :

Subst. :	I.	og. 1657	CO^2 :	og. 4237	H^2O :	og. 1149
Subst. :	II.	og. 1637		og. 4213		og. 1125
Trouvé :	I.		C o/o :	70,16	H o/o :	7,70
Trouvé :	II.			70,19		7,63
Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{O}^4$:				70,34		7,58

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour $c = 2,685$, tube de 1 dm.

$\alpha = +0^{\circ}40'$ d'où $[\alpha]_D^{18} = +24^{\circ}50'$

Pour réaliser la réduction d'une fonction éther si résistante, nous nous sommes inspiré du procédé décrit par Östling ⁽¹⁾ à propos de la réduction de l'éther camphorique. Le sodium, introduit d'abord dans le ballon, a été chauffé au bain d'huile à 150° . Puis on y a fait tomber goutte à goutte la solution de l'homocamphorate acide de β -phényle dans l'alcool absolu. Chaque goutte tombant sur le sodium fondu, le contact devait être le plus immédiat possible. Nous avons ensuite ajouté de l'alcool absolu, jusqu'à dissolution complète du sodium. Puis nous avons laissé refroidir à la température ordinaire et, alors seulement, étendu d'eau pour détruire l'alcoolate. Nous voulions ainsi éviter la formation d'acide homocamphorique par saponification de l'éther-acide non réduit.

Après avoir chassé l'alcool, nous avons épuisé à l'éther la

⁽¹⁾ ÖSTLING, *loc. cit.*

solution alcaline. Il s'est ainsi séparé une quantité insignifiante d'un produit neutre à odeur très nette rappelant celle du bornéol.

La solution sodique a été traitée par SO^4H^2 au $\frac{1}{5}$, puis épuisée à l'éther. On a isolé ainsi un produit acide de poids sensiblement égal à la masse traitée, soit 12 g.

Au bout de 2 jours, la masse présente des cristaux enrobés dans une partie restée liquide. On essore et lave à la ligroïne. La partie restée sur le filtre est assez soluble dans l'éther, d'où elle recristallise facilement. Elle fond ainsi vers 215° . Ces cristaux, mélangés avec de l'acide homocamphorique, fondent à 225° . C'est donc de l'acide homocamphorique encore souillé d'impuretés.

L'essorage a permis d'isoler une huile visqueuse qui est distillée dans le vide d'une trompe à mercure. On isole d'abord quelques grammes de phénol, identifié par son odeur et son point de fusion (42°), puis une portion passant à 180° sous 3 mm. et enfin une portion distillant vers 270° sous 3 mm.

La portion distillant à 180° , dont a recueilli 2 g. 5, finit par se prendre en masse. Reprise par l'éther, elle fournit de beaux cristaux fondant à 71° . Elle donne à l'analyse les résultats suivants :

Poids subst. :	0g. 1576	CO^2 :	0g. 3835	H^2O :	0g. 1301
Trouvé :		C o/o :	66,36	H o/o :	9,17
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^3$:			66,00		10,00

Comme on le voit, ces chiffres se rapprochent de ceux qui conviennent à l'acide-alcool cherché. Les petites différences observées tiennent probablement à ce que le produit isolé renferme encore un peu de l'acide-éther primitif $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{O}^4$ (C o/o : 70,34 ; H o/o : 7,58), ce qui élève le poids de carbone et abaisse celui de l'hydrogène. Si cette hypothèse est exacte, on en déduit que, même au cours de la distillation

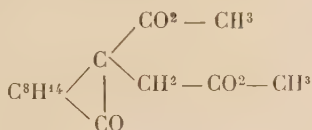
dans le vide, l'acide-alcool ne se lactonise pas, il se comporte donc comme son isomère l' α -alcool- β -acide. Dès que nous disposerons d'une quantité suffisante d'homocamphorate acide de β -phényle, nous nous proposons d'en reprendre la réduction pour isoler l'acide-alcool et en déterminer les constantes.

TROISIÈME PARTIE

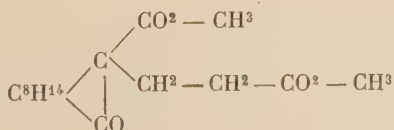
Ethers mixtes dérivés des éthers camphocarboniques.

REMARQUE PRÉLIMINAIRE

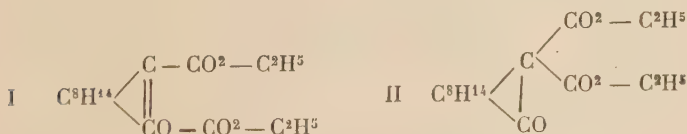
M. Haller ⁽¹⁾ a préparé des éthers mixtes dérivés de l'éther camphocarbonique, en faisant agir sur cet éther, préalablement sodé par le méthylate de sodium, les éthers iodacétique et β -iodopropionique. Il a ainsi obtenu le campho-méthanoate-éthanoate neutre de méthyle :



et le campho-méthanoate-propanoate neutre de méthyle :



Brühl ⁽²⁾ avait déjà publié antérieurement la préparation d'un éther analogue : $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{O}^5$, auquel il attribue une constitution énolique I au lieu de la constitution cétonique II :



⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, **141**, 13 (1905).

⁽²⁾ BRÜHL, *Ber.*, **24**, 3391 (1891).

Ce savant l'obtint par l'action du chloroformiate d'éthyle sur le camphocarbonate d'éthyle sodé.

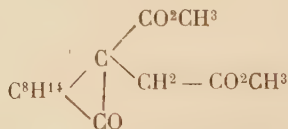
Comme nous le verrons par la suite ⁽¹⁾, cette constitution a été soi-disant corroborée par l'étude de la réfraction moléculaire ⁽²⁾.

En collaboration avec M. Haller ⁽³⁾, nous avons été amené, au cours de ce travail, à reprendre et à compléter l'étude déjà faite pour comparer, point par point, les propriétés de ces éthers.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ÉTHERS MIXTES

ART. I. — CAMPHO-MÉTHANOATE-I-ÉTHANOATE-I DE MÉTHYLE



Les éthers camphocarboniques, qui devaient nous servir de point de départ, ont été préparés par la méthode classique, c'est-à-dire par éthérification directe en présence de C_2H_5 sec.

Nous avons cependant fait un essai de préparation de ces éthers en faisant agir l'alcool méthylique ou éthylique sur le chlorure de camphocarbonyle, obtenu lui-même par action de SOCl_2 sur l'acide camphocarbonique. Le rendement a atteint 88 o/o, c'est-à-dire qu'il est comparable à celui de la méthode classique.

⁽¹⁾ V. plus loin, p. 91.

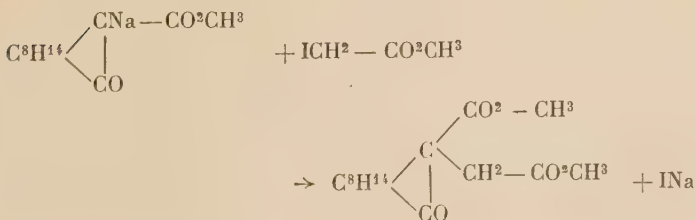
⁽²⁾ BRÜHL, *Ber.* **24**, 3709 (1891).

⁽³⁾ A. HALLER et L. PALFRAY, *C. R.* **176**, 1193 (1923).

Pour passer de là à l'éther mixte, nous avons appliqué le procédé de préparation décrit par M. Haller, rappelé ci-dessus. Cependant, pour soder l'éther camphocarbonique, nous avons trouvé avantageux d'employer l'amidure de sodium, au lieu de l'alcoolate.

L'action de l'amidure sur l'éther camphocarbonique, mis en solution dans le benzène, est rapide et brutale, surtout par comparaison avec ce qui se passe dans le cas du camphre, ce qui s'explique par la présence du carboxyle contigu. Elle est très vive dès la température ordinaire, cependant elle ne devient complète que par un court chauffage à la température d'ébullition du solvant. La réaction est terminée quand il ne se dégage plus d'ammoniac. On laisse alors refroidir, puis on introduit goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, l'iodacétate de méthyle en solution benzénique. Chaque goutte en tombant provoque la formation d'un précipité de INa. On chauffe à l'ébullition pour terminer la réaction. On arrête au bout de 2 heures. A ce moment une épaisse couche de INa occupe le fond du ballon.

On reprend par l'eau pour dissoudre l'iodure de sodium. Puis, le benzène étant chassé, on distille dans le vide. De 60° à 100°, sous 30 mm., il y a départ d'iodacétate de méthyle. De 140° à 195°, on recueille un mélange riche en camphocarbonate de méthyle, d'où on récupère, par rectification, quelques grammes de l'éther mixte. Enfin un palier très net s'établit à 199°-200°, sous 19 mm., et on recueille un liquide incolore assez visqueux, qui est l'éther cherché :



Le rendement a été de 71 o/o.

M. Haller⁽¹⁾ avait observé que, dans les conditions indiquées, ni le bromacétate ni le chloracétate ne réagissaient sur l'éther camphocarbonique sodé.

Nous nous sommes proposé de vérifier si une élévation de température ne permettrait pas d'obtenir la condensation, même avec ces derniers éthers halogénés.

A partir du bromacétate, en utilisant comme solvant le xylène ($E_{760} = 140^\circ$) et en prolongeant le chauffage pendant 6 heures, nous avons effectivement observé la formation d'un abondant précipité de BrNa. Après traitement comme ci-dessus, nous avons finalement isolé un produit, distillant à la même température, et avec un rendement sensiblement égal (70 o/o).

Avec l'éther chloré, nous avons utilisé comme solvant le butylxylène ($E_{760} = 201^\circ\text{--}205^\circ$). Ce n'est qu'à $160^\circ\text{--}170^\circ$ que la formation d'un précipité de ClNa est devenue évidente. Mais à cette température, le liquide s'est coloré très fortement, et pour ne pas altérer le produit, nous avons dû suspendre l'élévation de température. Nous avons bien obtenu ainsi une certaine quantité du même éther mixte, mais le rendement n'a pas dépassé 20 à 25 o/o :

Constantes du diéther :

$$E_{18} = 207^\circ \text{ (corr.)}.$$

$$d_4^{25,1} = 1,14245$$

$$n_\alpha^{25,1} = 1,48086$$

$$n_D^{25,1} = 1,48347$$

$$n_\beta^{25,1} = 1,49440$$

$$\text{d'où } n_\beta - n_\alpha = 0,01354$$

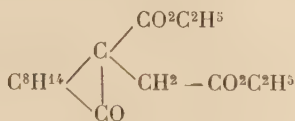
$$R.M_\alpha = 70,23$$

$$R.M_D = 70,55$$

$$R.M_\beta = 71,91$$

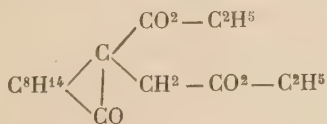
(1) A. HALLER. *loc. cit.*, *C. R.*, 141.

ART. 2. — CAMPHOMÉTHANOATE-I-ÉTHANOATE-I D'ÉTHYLE



Nous avons procédé exactement comme pour l'éther mixte diméthylque. Sur le camphocarbonate sodé, nous avons étudié successivement l'action des éthers iodé, bromé et chloré. Ici encore l'activité réactionnelle décroît nettement de l'éther iodé à l'éther chloré. Si le premier agit très bien à la température d'ébullition du benzène, le dernier ne donne à cette température qu'un léger louche. Il a fallu chasser le benzène par distillation et le remplacer par du xylène pour observer le précipité de ClNa , par où se manifeste la condensation. Les rendements ont été généralement plus élevés qu'avec les éthers méthyliques correspondants. Ainsi, avec l'iodacétate d'éthyle, à la température d'ébullition du benzène, le rendement en produit pur a été de 80 o/o de la théorie. A partir de l'éther chloré, dans le xylène bouillant, il a encore été de 42 o/o.

L'éther mixte qu'on obtient ainsi, distille à $202^0\text{--}204^0$ sous 18 mm. C'est un liquide assez visqueux, tout à fait incolore et dont la composition répond à la formule :



L'analyse, en effet, a donné les résultats suivants :

Subst. : 0 g. 1698	CO^2 : 0 g. 4108	H^2O : 0 g. 1294
Trouvé :	C o/o : 65,98	H o/o : 8,40
Calc. pour $\text{C}^{17}\text{H}^{26}\text{O}^5$:	65,80	8,38

Constantes : $E_{12} = 199^0-200^0$; $E_{\beta} = 179^05$ (corr.).

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour $c = 11,889$, tube de 1 dm.

$$\alpha_{12,5} = + 7^06 \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{12,5} = 59^043'$$

$$d_4^{24,9} = 1,09635$$

$$n_{\alpha}^{24} = 1,47354 \quad n_D^{24} = 1,47595 \quad n_{\beta}^{24} = 1,48708$$

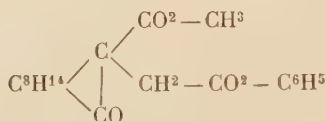
$$\text{d'où : } n_{\beta} - n_{\alpha} = 0,01354$$

$$R. M._{\alpha} = 79,39$$

$$R. M. _D = 79,74$$

$$R. M. _{\beta} = 81,33$$

ART. 3. — CAMPHOMÉTHANOATE DE MÉTHYLE-1-ÉTHANOATE
DE PHÉNYLE-1



Pour établir, sans équivoque possible, la nature des produits de saponification partielle de nos éthers mixtes, nous avons pensé qu'il serait bon d'éthérifier les deux fonctions acides par des restes très différents. Nous avons été ainsi amené à condenser l'iodacétate de phényle avec le campho-carbonate sodé.

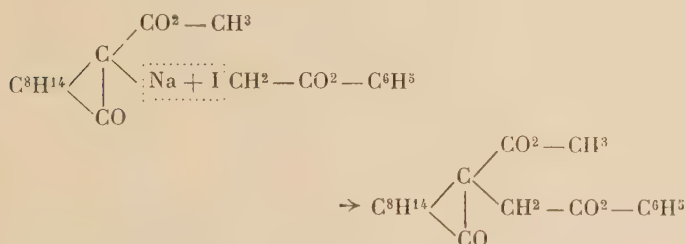
L'action commence même à froid. On la termine en portant à l'ébullition le benzène qui sert de solvant. On se débarrasse alors comme d'ordinaire de l'iodure de sodium et du benzène, puis on distille dans le vide. Une première portion passe à 150^0-160^0 ; sous 13 mm., c'est du campho-carbonate de méthyle. Puis le thermomètre monte rapidement et à 233^0-235^0 on recueille la portion principale. Elle se condense sous la forme d'un liquide jaunâtre, très visqueux, qui par agitation finit par cristalliser.

Le corps ainsi obtenu est extrêmement soluble, surtout à chaud, dans l'éther, le benzène, l'alcool. En ajoutant pro-

gressivement de l'eau à sa solution alcoolique, on obtient facilement des cristaux très blancs, dont le point de fusion s'établit à 83°-83°5

Le rendement a été de 60 o/o. Il est permis de croire qu'on l'élèverait en opérant dans le toluène.

Le mode même de formation établit la structure du corps, qui ne peut être que la suivante :



Analyse :

Subst. : 0 g. 1764	CO ² : 0 g. 4501	H ² O : 0 g. 1124
Trouvé :	C o/o : 69,58	H o/o : 7,08
Calc. pour C ²⁰ H ²⁴ O ⁵ :	69,76	6,97

Constantes : E₁₃ = 239° (corr.)

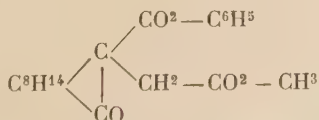
Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour $c = 3,202$, tube de 1 dm.

$\alpha = + 1^{\circ}20'$ d'où : $[\alpha]_D^{16} = + 41^{\circ}38'$

ART. 4. — CAMPHOMÉTHANOATE DE BENZYLE-1-ÉTHANOATE DE MÉTHYLE-1

Nous nous proposons de préparer l'isomère du précédent, soit :



Mais malgré de nombreuses tentatives, dont nous allons exposer les résultats, nous n'avons pu obtenir le camphocar-

bonate de phényle, ce qui nous a amené à y substituer le camphocarbonate de benzyle.

§ 1. -- *Action du chlorure de camphocarbonyle
sur le phénate de sodium.*

En suivant la technique ordinaire, c'est-à-dire en faisant agir SOCl_2 sur l'acide camphocarbonique, puis le corps, ainsi obtenu, sur le phénate de sodium, nous avons d'abord à 100^0 - 110^0 sous 16 mm. récupéré le phénol, et ensuite isolé, en faible quantité, un corps distillant à 230^0 - 235^0 sous 12 mm.

Ce corps, à peu près insoluble dans l'éther, dans la ligroïne, très peu soluble à froid dans le benzène et l'alcool, est au contraire très soluble à l'ébullition dans ces deux derniers solvants, d'où il cristallise par refroidissement. Son point de fusion se fixe à 195^0 - 196^0 .

Nous pensions avoir obtenu le camphocarbonate de phényle, mais l'analyse nous a donné les résultats suivants :

Analyse :

Subst. :	I.	0 g. 1877	CO_2 :	0 g. 5088	H_2O :	0 g. 1319
	II.	0 g. 1760		0 g. 4782		0 g. 1276
	III.	0 g. 1786		0 g. 4854		0 g. 1270
Trouvé :	I.		C o/o :	73,93	H o/o :	7,80
	II.			74,10		8,05
	III.			74,12		7,90

Or, pour le camphocarbonate de phényle $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}^3$, on aurait dû avoir :

$$\text{C o/o} = 75,00$$

$$\text{H o/o} = 7,50$$

Ces résultats sont incompatibles.

Au contraire, le corps que nous avons obtenu s'identifie avec un corps signalé par Staudinger et Schotz ⁽¹⁾ et auquel ils attribuent la formule $(\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2)^2$, ce qui correspond à

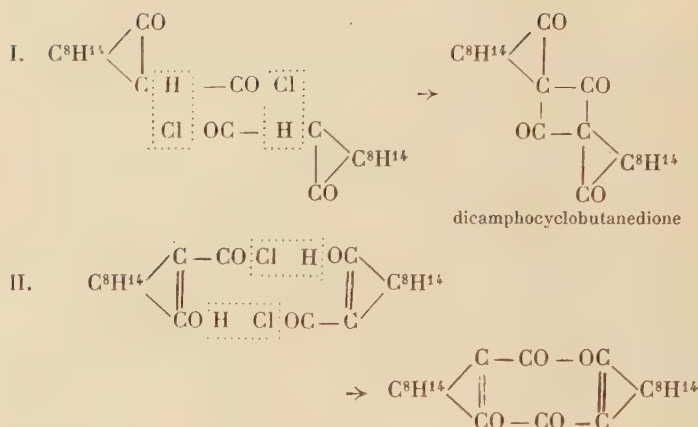
(1) STAUDINGER et SCHOTZ. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53, 1105 (1920).

C o/o = 74,12 et H o/o = 7,80 et concorde rigoureusement avec les résultats de nos analyses. Le point de fusion est le même. Le corps ainsi décrit est obtenu par les auteurs en distillant dans le vide (12 mm.) le chlorure de camphocarbonyle. Fallait-il donc penser qu'il prenait naissance, avant même la présence du phénate de sodium, quand on chassait à la trompe l'excès de SOCl_2 . Les camphocarbonates de méthyle et d'éthyle avaient pourtant été obtenus de cette façon. Pour tourner la difficulté, nous avons alors préparé le chlorure de camphocarbonyle en faisant agir à froid, pendant plusieurs jours, à l'abri de l'humidité, un mélange équimoléculaire d'acide camphocarbonique et de SOCl_2 , en agitant fréquemment, jusqu'à cessation de tout dégagement de vapeurs acides. Dans ces conditions, nous n'avions pas besoin de faire le vide. Malgré cela, le résultat a été le même exactement.

Il semblerait donc que c'est la présence du sodium qui provoque la soudure des deux molécules de chlorure d'acide, avec élimination de deux molécules de ClNa et mise en liberté du phénol.

Nous rappellerons ici que les phénates alcalins se condensent très bien avec les chlorures de cyanocampholyle et d'homocamphoryle pour donner les éthers correspondants. La différence d'action tient sans doute à ce que, dans ces dernières molécules, le carboxyle campholique, formé par ouverture du noyau, se trouve trop éloigné des atomes d'hydrogène contigus au carboxyle camphocarbonique, et ne peut plus intervenir pour exalter leur caractère acide.

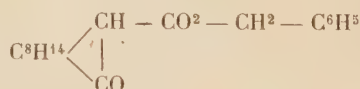
Quoi qu'il en soit, le mécanisme de la réaction peut se concevoir de deux façons :



Staudinger et Schotz adoptent le schéma I. D'après eux, la dicamphocyclobutanedione serait un corps à deux formes isomères *cis* et *trans*, fondant respectivement à 152°-153° et 150°-151° et c'est seulement par chauffage à 160°-170° qu'elles se transformeraient quantitativement dans le polymère fondant à 195°-196°. Il serait donc tout naturel de trouver ce corps comme un produit constant de la distillation, ainsi que nous l'avons constaté.

Nous avons encore essayé de préparer le camphocarbonate de phényle par la méthode de Bakounine⁽¹⁾, en faisant agir directement l'acide sur le phénol en présence de P²O⁵, au sein du toluène. L'essai a été sensiblement négatif.

§ 2. — Camphocarbonate de benzyle.



Ne pouvant obtenir l'éther phénylique, nous avons cherché, par une autre voie, à éthérifier l'acide camphocarbonique par un reste alcoyle lourd.

(¹) BAKOUNINE, *Gaz. Chim. Ital*, 30, 11, 340 (1900).

Pour cela nous avons fait agir, au sein de l'acétone, l'iodure de benzyle sur le camphocarbonate de Na sec en léger excès. On chauffe, au bain-marie, le ballon muni d'un réfrigérant ascendant, en agitant aussi fréquemment que possible. Après 3 jours de chauffage, le camphocarbonate sodique est à peu près complètement dissous. Cependant on perçoit encore l'odeur irritante de l'iodure de benzyle. Après 5 jours cette odeur a disparu.

On chasse alors l'acétone, reprend par l'eau, pour dissoudre INa et le camphocarbonate alcalin en excès. On épuise par l'éther, sèche sur SO^4Na^2 et chasse l'éther. Le résidu distille sous 12 mm. à $218^0\text{--}222^0$, et fournit un produit huileux, jaunâtre, ne manifestant pas de tendance à la cristallisation, même à -15^0 . Le produit exhalant encore une légère odeur d'iodure de benzyle, nous l'avons redistillé en présence de xylène ($E_{760} = 140^0$), dans l'espoir d'entraîner ainsi l'iodure de benzyle. Une analyse faite alors, donne les résultats suivants :

Subst. : 0 g. 1788 ;	CO^2 : 0 g. 4894 ;	H^2O : 0 g. 1254
Trouvé :	C o/o : 74,65	H o/o : 7,80
Calculé pour $\text{C}^{18}\text{O}^{22}\text{H}^3$:	75,52	7,68

Ne pouvant obtenir par cette voie le corps suffisamment pur, nous avons fait agir le chlorure de camphocarbonyle sur l'alcool benzylique en présence de pyridine. Le mélange est maintenu à la température du bain-marie pendant plusieurs heures. On le lave alors avec ClH à 10 o/o pour fixer la pyridine. Puis on épuise à l'éther, pour isoler le mélange alcool benzylique et éther benzylique, chasse l'éther et distille dans le vide. Entre 95^0 et 100^0 , sous 20 mm., il passe de l'alcool benzylique, entre 120^0 et 220^0 , un mélange d'alcool benzylique et d'éther benzylique, et à $225^0\text{--}230^0$ sous 20 mm., on isole la majeure partie du camphocarbonate de benzyle ; enfin de 240^0 à 300^0 passe un liquide très visqueux qui n'a pas été identifié, et il reste un produit résineux non distillable.

La portion 225°-230°, reprise par le mélange éther-ligroïne, finit par cristalliser ; les cristaux sont assez solubles dans la ligroïne et très solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool. Leur point de fusion se fixe à 52°-53°.

Analyse :

Subst. :	0 g. 1764 ;	CO ² :	0 g. 4872 ;	H ² O :	0 g. 1266
Trouvé :		C o/o :	75,32	H o/o :	7,97
Calculé pour C ¹⁸ H ²² O ³ :			75,52		7,69

Constantes :

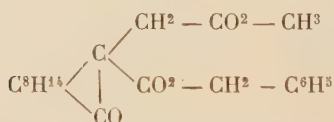
$$F = 52^{\circ}\text{--}53^{\circ} \quad E_{12} = 223^{\circ} \text{ (corr.)}.$$

Pouvoir rotatoire :

dans l'alcool absolu, pour $c = 1,660$, tube de 1 dm. :

$$\alpha = +0^{\circ}58' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{15} = +58^{\circ}14'.$$

§ 3. — *Camphométhanoate de benzyle-1-éthanoate de méthyle-1.*



Suivant la technique déjà écrite, le camphocarbonate de benzyle est sodé par l'amidure, au sein du xylène. Puis on y fait arriver goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, du bromacétate de méthyle. Après chauffage à l'ébullition pendant 2 heures, on chasse le xylène, reprend par l'eau pour dissoudre BrNa et épuise à l'éther. Finalement, on distille dans le vide. Après élimination du bromacétate de méthyle et du camphocarbonate de benzyle, on recueille la portion principale qui passe à 265°-270° sous 16 mm.

C'est un liquide huileux, visqueux et légèrement coloré en jaune.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse :

Subst. :	I.	0 g. 1640 ;	CO ² :	0 g. 4231 ;	H ² O :	0 g. 1120
	II.	0 g. 1643 ;		0 g. 4244 ;		0 g. 1097
Trouvé :	I.		C o/o :	70,36	H o/o :	7,58
	II.			70,44		7,41
Calculé pour	C ²¹ H ²⁶ O ⁵ :			70,39		7,26

Constantes :

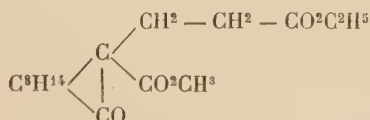
$$E_{16} = 272^0 \text{ (corr.)}.$$

Pouvoir rotatoire :

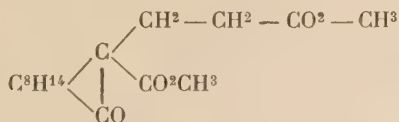
dans l'alcool absolu, pour $c = 9,026$, tube de 1 dm. :

$$\alpha = +4^012' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{22} = +46^01'.$$

ART. 5. — CAMPHOMÉTHANOATE DE MÉTHYLE-1-PROPANOATE
D'ÉTHYLE-1



M. Haller ⁽¹⁾ a préparé l'homologue inférieur, c'est-à-dire l'éther diméthylque :



en faisant agir le β -iodopropionate de méthyle sur le campho-carbonate de méthyle, sodé par le méthylate de sodium. Le rendement n'était que de 30 o/o, car il se formait de l'éther acrylique, en même temps que la majeure partie de l'éther camphocarbonique était régénérée.

Nous nous sommes proposé d'effectuer une condensation analogue à partir du β -iodopropanoate d'éthyle.

(¹) A. HALLER, *loc. cit.*, 14.

Nous avons sodé l'éther camphocarbonique au moyen de l'amidure de sodium, comme nous avons fait pour les camphométhanoates-éthanoates. Pour éviter de laisser de l'amidure inattaqué, nous avons toujours mis un léger excès d'éther camphocarbonique. Mais bien que nous ayons opéré successivement aux températures d'ébullition du benzène, du toluène et du xylène, puis à 50° et enfin à 20°, et chassé soigneusement les dernières traces de NH_3 par un courant prolongé d'hydrogène sec, nous avons toujours eu, comme produit principal, de l'éther acrylique, et le rendement en éther méthanoïque-propañoïque n'a pas dépassé 10 o/o.

Nous sommes alors revenu à la technique mise en œuvre par M. Haller. Elle consiste à mettre en contact 50 g. de camphocarbonate de méthyle et 30 g. à 40 g. d'alcool méthylique rigoureusement absolu tenant en dissolution 5 g. de sodium. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 2 h. et on chasse ensuite l'alcool en excès. Le ballon étant alors maintenu à la température d'ébullition du bain-marie, on fait tomber goutte à goutte 50 g. d'éther β -iodopropionique sur le dérivé sodé. La réaction est terminée au bout de deux heures. On traite ensuite comme à l'ordinaire et finalement on fractionne sous pression réduite.

Opérant dans ces conditions, nous avons retrouvé les résultats annoncés. A partir de 50 g. de camphocarbonate de méthyle, nous avons obtenu finalement 26 g. d'éther pur passant à 204°-206° sous 13 mm., soit un rendement de 35 o/o.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1790 ;	CO_2 : 0 g. 4314 ;	H_2O : 0 g. 1391
Trouvé :	C o/o : 65,74	H o/o : 8,63
Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{26}\text{O}^5$:	65,81	8,38

Constantes :

$$E_{43} = 209^\circ \text{ (corr.)}.$$

Pouvoir rotatoire :

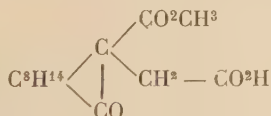
dans l'alcool absolu, pour $c = 11,969$, tube de 1 dm.

$$\alpha = +5^{\circ}48' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{19} = +48^{\circ}27'.$$

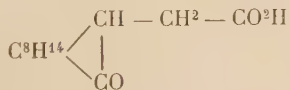
CHAPITRE II

SAPONIFICATION DES ÉTHERS MIXTES

Dans sa note aux *Comptes Rendus* ⁽¹⁾, M. Haller décrit, comme produit de la saponification du camphométhanoate-1-éthanoate-1 de méthyle, un acide fondant à 176° - 177° , auquel, sur la foi d'un dosage de cuivre dans le sel de ce métal, il a attribué la formule d'un acide camphoacétique. De concert avec lui ⁽²⁾ nous avons repris cette étude dans les conditions les plus diverses, et allons montrer que si la saponification alcaline, effectuée à la température du bain-marie, ou acide, à une température ne dépassant pas 150° , conduit à l'acide-éther :



de point de fusion 176° - 177° , la saponification chlorhydrique faite à 180° environ, aboutit au véritable acide camphoacétique :



ART. 1^{er}. — SAPONIFICATION DU CAMPHO-MÉTHANOATE-1-ÉTHANOATE-1 DE MÉTHYLE

§ 1. — Saponification partielle.

a) *Par la soude alcoolique*. — Nous avons d'abord traité ce diéther par la quantité de soude alcoolique exactement

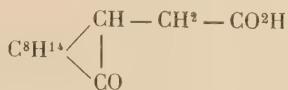
⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, **141**, 13 (1905).

⁽²⁾ A. HALLER et L. PALFRAY, *C. R.* **176**, 1193 (1923).

calculée pour saponifier une seule des deux fonctions. A cet effet, une prise d'essai de 5 g. a été traitée par 0 g. 4 de sodium, préalablement dissous dans l'alcool absolu, puis additionné de la quantité d'eau nécessaire pour détruire l'alcoolate, soit 0 g. 33, ce qui libère la quantité de soude correspondant à une seule fonction éther-sel. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on a chauffé le mélange au bain-marie pendant 3 heures. Après avoir chassé l'alcool, on a repris par l'eau et épuisé à l'éther pour éliminer la portion du corps primitif qui aurait pu n'être pas saponifiée. Dans les conditions indiquées, l'éther n'a enlevé que des traces insignifiantes de corps neutre. La solution alcaline a été alors précipitée par SO^4H^2 au $1/5$ et épuisée à l'éther. La liqueur éthérée, séchée sur SO^4Na^2 , puis soumise à l'évaporation, abandonne une huile visqueuse, un peu colorée, qui finit par se prendre en une masse cristalline. Par recristallisation dans l'éther, on obtient finalement des cristaux fondant à 176° - 177° . On peut aussi reprendre la masse primitive par l'eau bouillante, où elle se dissout assez facilement. Par filtration sur filtre mouillé, on la débarrasse des traces de résine qui la coloraient. Elle cristallise alors par simple refroidissement et donne, du premier jet, de petits cristaux très purs, fondant à 176° - 177° .

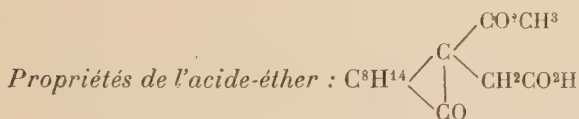
Par fusion mélangée, on identifie ces cristaux avec ceux qui ont été décrits sous le nom d'acide camphoacétique.

Une seconde prise d'essai de 5 g. est traitée par un grand excès de sodium, soit 4 g. (quantité théorique 1 g. 23) dissous dans l'alcool à 95° . Après traitement comme ci-dessus, on isole finalement une huile, puis des cristaux qui fondent à 176° . En vérité, cette huile est plus fortement colorée que la précédente et la purification en est plus laborieuse, ce qui indiquerait que l'alcali en excès a pu mettre en liberté de petites quantités d'acide camphoacétique :



qui, par sa présence, gênerait la cristallisation.

b) *Par l'acide chlorhydrique.* — Une troisième prise d'essai de 5 g. a été traitée par un excès d'acide chlorhydrique concentré (20 cm³ au lieu de 10). On a maintenu pendant plusieurs heures à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, le liquide contenait des cristaux tout formés, qui, simplement essorés sur plaque poreuse, fondaient à 176°. On a ainsi recueilli 4 g. 5 de ces cristaux, ce qui montre que le rendement est sensiblement quantitatif,



Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène ; très peu soluble dans la ligroïne. Il se dissout très facilement dans CO²Na² et CO²NaH. Il cristallise très bien par le mélange éther-ligroïne.

L'analyse nous a fourni les résultats suivants :

Subst. : I.	0 g. 1774 ;	CO ² : 0 g. 4062 ;	H ² O : 0 g. 1250
II.	0 g. 1633 ;	0 g. 3738 ;	0 g. 1127
Trouvé : I.		C o/o : 62,44	H o/o : 7,83
II.		62,43	7,67
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ⁵ :		62,68	7,46

ce qui correspond bien à la formule assignée ci-dessus, qui en fait l'acide campho-méthanoate de méthyle-1-éthanoïque-1.

Le point de fusion, après plusieurs cristallisations, se fixe à 177°-178°.

Pouvoir rotatoire (publié par M. Haller) :

$$[\alpha]_D = + 70^{\circ}42'.$$

Sel de baryum ($C^{14}H^{19}O^5$)²Ba :

On le prépare en dissolvant du carbonate de baryum dans l'acide-éther en solution aqueuse bouillante. Le carbonate en excès est éliminé par filtration. Ce sel de Ba est extrêmement soluble dans l'eau. Il faut évaporer presque à siccité, pour le voir cristalliser en belles aiguilles soyeuses très fines.

Analyse. Dosage de Ba :

Subst. : 0 g. 1843 ;	SO ⁴ Ba : 0 g. 0646
Trouvé :	Ba o/o : 20,61
Calc. pour ($C^{14}H^{19}O^5$) ² Ba :	20,41

§ 2. — *Saponification totale.**Préparation de l'acide camphoacétique.*

Puisque les agents de saponification alcalins ou acides, à la température du bain-marie, ne conduisent pas au delà du terme acide-éther, il y avait lieu de chercher si une élévation de température permettrait de saponifier à son tour l'éther méthanoïque. Nous avons, en conséquence, essayé l'action de l'acide chlorhydrique au delà de 150°.

a) *Sur l'éther neutre.* — Un mélange de diéther méthylique et de ClH concentré en excès, mis en ampoule scellée, a été chauffé à l'autoclave, pendant 5 heures, à 150°. A l'ouverture du tube, on a constaté une légère pression. Le produit gazeux, traité par de l'eau de baryte pour déceler la présence de CO², l'a à peine troublée. En revanche, le gaz brûlait avec une flamme bordée de vert, caractéristique des éthers chlorés. Finalement, on a isolé une huile, légèrement colorée, qui a rapidement donné des cristaux fondant à 176°, c'est-à-dire qu'il s'était formé l'acide-éther comme à 100°, avec seulement des traces de l'acide camphoacétique, correspondant sans doute au départ de CO².

On soumet de nouveau l'acide-éther, ainsi isolé, à l'action de ClH à 170°-180° pendant 10 heures. A l'ouverture, on constate la présence d'une quantité notable de CO² accom-

pagnant les vapeurs de ClCH_3 . On isole finalement une huile cristallisant très difficilement. La masse, enfin solidifiée, séchée sur plaque poreuse, puis reprise par l'éther-ligroïne, fournit des cristaux fondant à $82^\circ\text{-}83^\circ$.

A l'analyse on trouve :

Subst. : 0 g. 1818 ;	CO_2 : 0 g. 4338 ;	H_2O : 0 g. 1355
Trouvé :	C o/o : 65,4	H o/o : 8,32

On se rapproche de la composition de l'acide camphoacétique (C o/o : 68,57 ; H o/o : 8,57), mais il y a encore une proportion importante d'éther-acide.

Une fois encore, la masse est traitée par ClH , en tube scellé, à $180^\circ\text{-}190^\circ$, pendant 8 heures. A l'ouverture du tube, il y a de nouveau un peu de pression et dégagement d'une faible quantité de CO_2 . La masse est fortement colorée en brun, indice d'un commencement de décomposition plus profonde.

Après traitement ordinaire, on isole enfin une masse huileuse qui cristallise spontanément. Pour la purifier, nous avons essayé de la dissoudre dans l'eau bouillante. Il n'y a pas eu de cristallisation par refroidissement. Mais l'huile, extraite à l'éther de cette solution aqueuse, est presque décolorée. En la reprenant par le mélange éther-ligroïne, puis en la faisant finalement cristalliser dans l'éther pur, nous avons obtenu de beaux cristaux fondant à $84^\circ\text{-}85^\circ$. Ce corps est très soluble dans l'alcool et le benzène, ainsi que dans les carbonates alcalins. Les données de l'analyse, comme on le verra plus loin, sont cette fois tout à fait satisfaisantes.

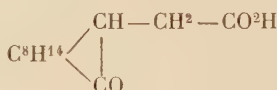
b) *Sur l'éther-acide.* — Nous avons d'emblée soumis l'acide-éther à l'action de ClH concentré et chauffé en tube scellé à $180^\circ\text{-}190^\circ$ pendant 10 heures. Conformément aux prévisions, nous avons obtenu ainsi du premier coup un corps qui a cristallisé facilement. En reprenant par l'éther, on a eu des cristaux fondant à 84° comme les précédents.

Ces cristaux nous ont donné, à l'analyse, les résultats suivants :

Analyse :

Subst. : I.	o g. 1650	CO ² : o g. 4152	H ² O : o g. 1274
II.	o g. 1597	o g. 4014	o g. 1257
Trouvé : I.		C o/o : 68,62	H o/o : 8,57
II.		68,54	8,74
Calc. pour C ¹¹ H ¹⁷ O ³ :		68,57	8,57

On est donc bien en présence du véritable acide campho-acétique :



Constantes : F = 84°-85°.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } c = 2,296 & \text{tube de 1 dm.} \\ \alpha = + 1^{\circ}40' & \text{d'où } [\alpha]_D^{14} = + 72^{\circ}35' \end{array}$$

Nous avons essayé d'obtenir, par double décomposition, les sels de Ba, Zn, Ag de cet acide. Il s'est produit simplement un louche, sans précipité. Ces sels sont donc solubles comme ceux de l'acide acétique.

Camphoacétate de baryum (C¹²H¹⁷O³)²Ba :

On le prépare comme ci-dessus (p. 72). Il est très soluble dans l'eau, surtout à chaud. Par refroidissement de la solution très concentrée, il cristallise en belles aiguilles.

Analyse. Dosage de Ba :

Subst. : o g. 1532 ;	SO ⁴ Ba : o g. 0640
Trouvé :	Ba o/o : 24,56
Calc. pour (C ¹² H ¹⁷ O ³) ² Ba :	24,68

ART. 2. — SAPONIFICATION DU CAMPHO-MÉTHANOATE-1-
ÉTHANOATE-1 D'ÉTHYLE

a) *Par la soude ou la potasse alcoolique.* — On a opéré dans les mêmes conditions que pour l'éther diméthylque, c'est-à-dire que 5 g. de substance ont été traités par la quantité théorique de sodium, correspondant à une seule fonction

éther, préalablement dissous dans l'alcool à 95°. Après chauffage au bain-marie pendant 6 heures, on abandonne au contact pendant 48 heures. Ayant alors chassé l'alcool, repris par l'eau, enlevé à l'éther les traces possibles de corps neutre non saponifié, on a finalement isolé 4 g. d'une huile extrêmement visqueuse qui, par agitation, est devenue assez consistante pour pouvoir être lavée sur plaque poreuse par quelques gouttes d'éther. Le meilleur mode de purification consiste à traiter le corps obtenu par l'eau bouillante et filtrer sur filtre mouillé. Par refroidissement, il se forme de beaux cristaux en tablettes quadratiques, qui, après dessiccation dans le vide sulfurique, fondent à 116°-117°. Par recristallisation dans le mélange éther-ligroïne, le point de fusion se fixe à 117°-118°.

Une seconde prise d'essai de 5 g. a été traitée par 40 g. de potasse alcoolique à 10 o/o et chauffée pendant 8 heures au bain-marie. Comme on l'a déjà noté à l'occasion de l'éther diméthylque, l'huile ainsi obtenue était plus colorée et cristallisait plus difficilement que dans l'essai précédent. Cependant, traitée par l'eau bouillante, cette huile a fourni les mêmes cristaux fondant à 116°.

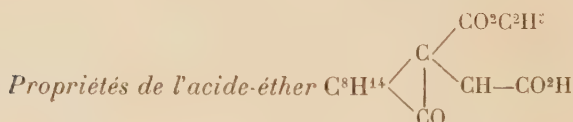
Enfin, un troisième essai a été fait avec les mêmes quantités d'éther-sel et de potasse alcoolique que le second, mais on a ajouté, en plus, 4 g. de potasse solide, ce qui faisait un très grand excès d'alcali. Le résultat a été exactement le même.

b) *Par l'acide chlorhydrique.* — 5 g. de l'éther-sel diéthylique ont été additionnés d'un excès (20 g.) d'acide chlorhydrique concentré. Au moment du mélange, il se produit une élévation notable de température (40°). Le liquide est parfaitement homogène. On chauffe au bain-marie pendant 8 heures. Après refroidissement, une couche huileuse surnage le liquide. Après avoir évaporé au bain-marie pour chasser le plus possible l'acide chlorhydrique, on alcalinise par CO^3Na^2 et épuise à l'éther pour éliminer la portion qui

n'aurait pas été saponifiée. Cette portion est négligeable. Enfin, la solution carbonatée est sursaturée par SO^4H^2 au 1/5, et le traitement terminé comme ci-dessus. Finalement, on obtient des cristaux fondant à 117° .

c) *Par l'acide sulfurique.* — 5 g. de notre éther sont additionnés de 15 g. d'acide sulfurique concentré. On y ajoute 55 cm^3 d'alcool à 80° de façon à dissoudre l'éther, tout en ramenant l'acide à une concentration voisine de 50 o/o. La liqueur, parfaitement limpide, est chauffée à 100° pendant 20 minutes, puis abandonnée au contact pendant plusieurs mois. Il se forme des cristaux à la surface du liquide (l'alcool s'étant évaporé spontanément). Ces cristaux fondent à 115° . Mais ils ne représentent que les 2/3 du total. La saponification a été incomplète, ce qui montre que le chauffage n'a pas été assez prolongé.

Une autre prise d'essai de 5 g. est également traitée par SO^4H^2 concentré. On ajoute de l'eau jusqu'à la limite de solubilité de l'éther-sel. On chauffe au bain-marie pendant 20 minutes, puis abandonne au contact comme ci-dessus. Après plusieurs jours, des cristaux apparaissent sur les parois. Ils fondent à 115° - 116° . C'est donc encore l'acide-éther.



Cet acide-éther a les mêmes propriétés générales que son homologue inférieur. Il est très soluble dans les solvants organiques usuels, sauf dans la ligroïne. Il cristallise en belles tablettes hexagonales.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse :

Subst. :	I.	0 g. 1768	CO^2 :	0 g. 4124	H^2O :	0 g. 1247
	II.	0 g. 1753		0 g. 4087		0 g. 1247
	III.	0 g. 1745		0 g. 4068		0 g. 1230

Trouvé : I.	C o/o :	63,61	H o/o :	7,83
II.		63,58		7,90
III.		63,57		7,83
Calc. pour $C^{15}H^{22}O^5$:		63,83		7,80

Dosage acidimétrique :

Liqueur de potasse 0,92 × N/20	25 cm ³ 5
Solution d'acide-éther à 2 g. 54 o/oo	5 cm ³
d'où : M = 281,6	Calc. pour $C^{15}H^{22}O^5$ M = 282

Constantes : F = 117°-118°

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour c = 2,540	tube de 1 dm.
$\alpha = + 3^{\circ}30'$	d'où : $[\alpha]_D^{15} = + 66^{\circ}12'$

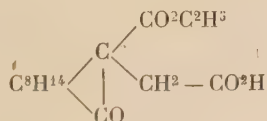
Sel de baryum ($C^{15}H^{21}O^5$)²Ba :

Il se prépare comme les deux précédents. Il est, comme eux, très soluble dans l'eau bouillante. Par concentration de la solution aqueuse, il cristallise en fines aiguilles.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1924 ;	SO ⁴ Ba : 0 g. 0649
Trouvé :	Ba o/o : 19,83
Calc. pour ($C^{15}H^{21}O^5$) ² Ba :	19,59

En résumé, le campho-méthanoate-1-éthanoate-1 d'éthyle, comme son homologue inférieur, traité à la température du bain-marie par les alcalis ou les acides, même en excès, ne laisse saponifier qu'une de ses fonctions, celle de la chaîne éthanoïque ; la chaîne méthanoïque, dont le carboxyle est directement fixé sur un carbone tertiaire, n'est pas atteinte ; il ne se fait pas d'ouverture du noyau : on obtient uniquement l'acide-éther :



ou acide campho-méthanoate d'éthyle-1-éthanoïque-1.

Il convient d'ajouter que le produit de la saponification acide cristallise plus aisément que celui de la saponification

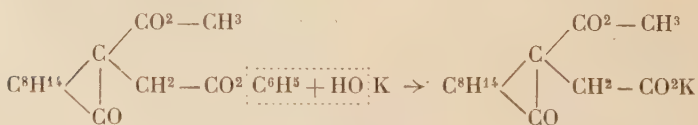
alcaline, ce qui indiquerait qu'il est plus exempt d'impuretés dues à des actions secondaires.

En vue d'en réaliser la saponification totale, cet acide-éther a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en tube scellé, à 180°-190° pendant 10 heures, et traité de la même façon que son homologue inférieur (p. 73). Il nous a fourni, comme le précédent, l'acide camphoacétique fondant à 84°-85°.

ART. 3.— SAPONIFICATION DU CAMPHO-MÉTHANOATE DE MÉTHYLE-1-ÉTHANOATE DE PHÉNYLE-1

Cet éther a été traité comme les précédents par la soude alcoolique. On a isolé finalement, avec un rendement sensiblement quantitatif, un corps acide fondant à 177°. Par fusion mélangée avec l'acide-éther de saponification de l'éther diméthylque, on a confirmé l'identité avec ce dernier. C'est bien le reste fixé sur la chaîne longue qui a été déplacé par Na, et le phénol mis en liberté est facilement manifesté à la fois par son odeur et par son action sur Cl^3Fe .

La structure de l'éther-acide est ainsi bien établie et sa formation répond au schéma :



ART. 4.— SAPONIFICATION DU CAMPHO-MÉTHANOATE DE BENZYLE-1-ÉTHANOATE DE MÉTHYLE-1

2 g. de cet éther mixte ont été traités par 0 g. 12 (théorie : 0 g. 128) de sodium, préalablement dissous dans de l'alcool à 95°. On chauffe au bain-marie pendant 4 heures et achève le traitement comme ci-dessus. On isole enfin une

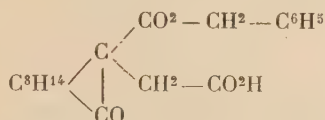
huile très visqueuse, fortement colorée et qu'on n'a pu, jusqu'à présent, amener à cristalliser.

Voici les résultats de l'analyse :

Analyse :

Subst. :	o g. 1628	CO ² :	o g. 4136	H ² O :	o g. 1059
Trouvé :		C o/o :	69,27	H o/o :	7,29
Calc. pour C ²⁰ H ²⁴ O ⁵ :			69,76		6,97

nombre qui s'accordent assez bien, si l'on considère que le corps n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, et qui montrent suffisamment que la saponification, ici encore, a porté sur le carboxyle de la chaîne longue. Le corps obtenu répond à la formule :



C'est l'acide campho-méthanoate de benzyle-1-éthanoïque-1.

CHAPITRE V

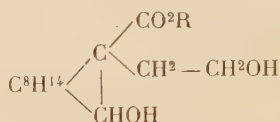
RÉDUCTION DES ÉTHERS MIXTES

Nous avons soumis à la réduction par le sodium et l'alcool absolu les campho-méthanoate-1-éthanoate-1 diméthylque et diéthylque.

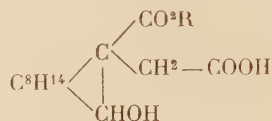
La marche des essais de saponification ayant mis en relief la résistance singulière du carboxyle fixé au carbone tertiaire, nous avons fait la réduction au bain d'huile à 150° environ. La quantité de sodium a été calculée pour fournir les 10 atomes d'hydrogène que supposait une réduction totale. L'eau, nécessaire à la dissolution de l'alcoolate, n'a été ajoutée qu'après refroidissement.

Dans ces conditions, nous pensions que la fonction éther méthanoïque serait, dans tous les cas, respectée, et que nous

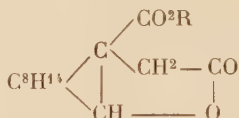
isolerions finalement : 1° un produit neutre qui serait un glycol-éther :



2° un produit acide qui serait l'acide-alcool-éther :



ou peut-être la lactone correspondante :



Comme on le verra par la suite, ces prévisions n'ont pas été réalisées et la réduction de ces éthers mixtes s'est révélée très complexe.

ART. I. — RÉDUCTION DE L'ÉTHER MIXTE DIMÉTHYLIQUE

Pour cette opération, 28 g. (1 mol.) de campho-méthanoate-1-éthanoate-1 de méthyle sont traités par 70 g. (30 atomes) de sodium et 350 g. d'alcool absolu. On chauffe au bain d'huile vers 140°. Quand tout le sodium est dissous, on laisse refroidir et, à la température ordinaire, on ajoute progressivement la quantité d'eau nécessaire à la destruction de l'alcoolate. La masse exhale une forte odeur de bornéol (1).

(1) Cette production de bornéol a été observée dans toutes les réductions de ces éthers mixtes. Une fois même que l'engorgement du réfrigérant avait provoqué la projection à l'extérieur d'une petite quantité d'alcool, nous avons pu constater l'odeur très nette de ce bornéol dès les premiers instants de la réduction.

On chasse alors l'alcool au bain-marie, puis le liquide est épuisé à l'éther. On sépare ainsi deux portions, l'une neutre, entraînée par l'éther, l'autre acide, fixée par la soude.

a) *Liqueur éthérée*. — La liqueur éthérée est séchée sur SO^4Na^2 , puis l'éther est chassé. On isole ainsi une masse colorée en rouge, grumeleuse, et à forte odeur de bornéol.

Par distillation dans le vide, il se dégage d'abord, à 100° - 110° , sous 15 mm., des vapeurs qui se solidifient dans le tube de dégagement et l'obstruent. Nous verrons plus loin que c'est du bornéol.

Puis on observe un palier très net à 195° - 198° sous 14 mm. et on recueille un produit huileux, extrêmement pâteux, mais qui, même au bout de deux ans, n'a pas encore cristallisé.

b) *Solution alcaline*. — Par ailleurs, la portion alcaline, précipitée par SO^4H^2 au $1/5$, puis épuisée à l'éther, abandonne une matière huileuse fortement colorée en brun. En redissolvant cette huile dans CO^3NaH et reprecipitant à plusieurs reprises, on l'obtient presque incolore. On arrive au même résultat et plus vite encore en la traitant par l'eau bouillante, filtrant et épuisant finalement par l'éther.

§ 1. — *Isolement et caractérisation du bornéol.*

Le produit à odeur et à consistance de bornéol est souillé par une sorte d'huile. Pour le purifier, on l'essore d'abord entre des doubles de papier-filtre, puis on le fait sublimer. Mais la quantité est trop faible pour qu'on puisse effectuer plusieurs sublimations. Purifié sommairement ainsi, ce corps fond, en tube capillaire fermé, à 179° - 180° .

Par mélange avec du bornéol, on a :

$$F = 199^{\circ}\text{-}200^{\circ}.$$

Traité par NO^3H à chaud, il produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses.

L'analyse donne des résultats qui, sans être absolument rigoureux, ne peuvent laisser aucun doute sur la nature du corps obtenu :

Analyse :

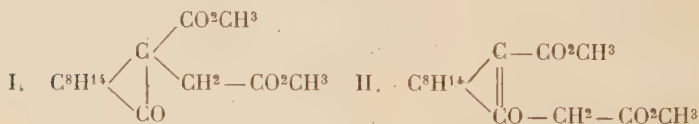
Subst. : 0 g. 1829	CO ² : 0 g. 5191	H ² O : 0 g. 1885
Trouvé :	C o/o : 77,40	H o/o : 11,45
Calc. pour C ¹⁰ H ¹⁸ O :	77,92	11,69

Pour le *pouvoir rotatoire*, nous avons trouvé, dans l'alcool absolu :

$$[\alpha]_D^{23} = + 26^{\circ} 14'$$

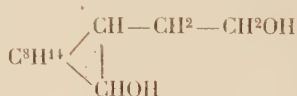
Il n'est pas improbable que l'on ait un mélange d' α -bornéol droit ($[\alpha]_D = + 37^{\circ}$) et de β -bornéol gauche ($[\alpha]_D = - 35^{\circ}$).

En tous cas, cette formation de bornéol impliquerait, dans l'éther d'où nous sommes parti, la présence d'un mélange des formes cétonique I et énolique II, le bornéol provenant de la seconde :



On trouvera plus loin ⁽¹⁾ une confirmation de cette hypothèse dans le fait que le pouvoir réfringent moléculaire de nos éthers est toujours légèrement supérieur à celui que le calcul assigne à la molécule à structure cétonique I.

§ 2. — *Glycol primaire-secondaire ou camphol-éthanol,*



La portion neutre passant à 195⁰-198⁰ sous 14 mm. a été soumise à un entraînement par la vapeur d'eau, pour la

(1) V. p. 93.

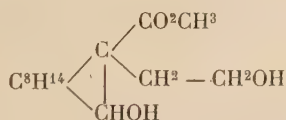
débarrasser des dernières traces de bornéol. Redistillée dans le vide d'une pompe Pilon, elle se condense sous la forme d'une huile, à peine colorée, qui n'a pas, jusqu'à présent, cristallisé.

Voici les résultats de l'analyse :

Analyse :

Subst. :	I.	o g. 1694	CO ² :	o g. 4499	H ² O :	o g. 1666
	II.	o g. 1924		o g. 5116		o g. 1884
	III.	o g. 1875		o g. 5006		o g. 1828
Trouvé :	I.		C o/o :	72,53	H o/o :	10,92
	II.			72,55		10,88
	III.			72,81		10,83

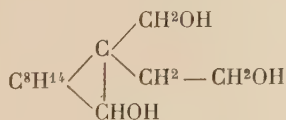
Nous nous attendions à trouver le glycol-éther :



Mais, pour ce corps, le calcul donne :

$$\text{C o/o} : 65,69 \qquad \text{H o/o} : 9,37$$

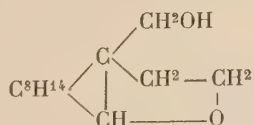
On aurait encore pu avoir le triol :



ce qui impliquerait :

$$\text{C o/o} : 68,42 \qquad \text{H o/o} : 10,52$$

ou même, peut-être, un produit de déshydratation de ce triol tel que :

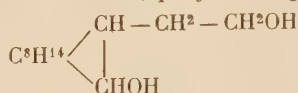


pour lequel on devrait avoir :

$$\text{C o/o} : 74,4 \qquad \text{H o/o} : 10,5$$

Ces divers nombres sont incompatibles avec les données de l'analyse.

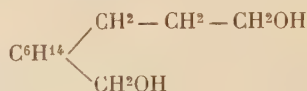
Le seul corps, au contraire, qui y correspond, est le glycol :



de composition :

$$\text{C o/o} : 72,72 \qquad \text{H o/o} : 11,11$$

On pourrait à la rigueur songer à un glycol biprimaire :



qui résulterait de l'ouverture du noyau, mais on devrait avoir dans ce cas :

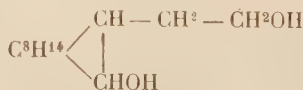
$$\text{C o/o} : 72,00 \qquad \text{H o/o} : 12,00$$

nombres qui divergent déjà notablement de ceux de l'expérience.

Il faut donc admettre que, sous l'action d'un alcoolate très concentré, à la température de 140°, il y a eu élimination de la chaîne méthanoïque, cette chaîne qui résiste absolument à l'action d'un excès de soude alcoolique à 100°, aussi bien qu'à celle de ClH à 150°.

Si étrange que puisse paraître cette conclusion, nous verrons plus loin qu'elle est cependant confirmée par l'obtention du même glycol dans la réduction de l'éther mixte diéthylique.

Propriétés du camphol-éthanol.



Ce glycol est très soluble dans l'alcool et l'éther, très peu soluble dans la ligroïne.

Constantes :

$$E_{14} = 195^0-198^0$$

$$E_3 = 177^0-180^0$$

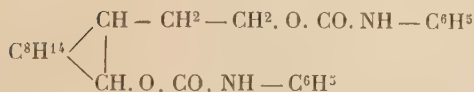
$$E_1 = 159^05$$

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour $c = 5,012$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 1^00'$$

$$[\alpha]_D^{15} = + 19^057'$$

Phényluréthane du camphol-éthanol


2 g. de glycol ont été traités par un excès (3 g. 5) d'isocyanate de phényle. Le mélange, abandonné à une douce chaleur pendant 6 heures, puis au contact, pendant plusieurs jours, à la température ordinaire, est devenu tout à fait compact. Traité alors par le benzène humide, pour le débarrasser de l'isocyanate en excès, puis dissous dans l'alcool absolu, le produit de la réaction se présente sous la forme d'une masse très visqueuse, fortement colorée, malgré un traitement prolongé au noir animal, sans tendance à la cristallisation.

Cependant, cette masse pâteuse, mise sur plaque poreuse, et abandonnée dans le vide, se boursoufle en une mince pellicule qui se solidifie et se brise ensuite sous forme de paillettes soyeuses, presque incolores. L'analyse montre que c'est bien la phényluréthane cherchée.

Analyse :
a) Dosage de C et H :

Subst. : 0 g. 1777	CO ² : 0 g. 4663	H ² O : 0 g. 1199
Trouvé :	C 0/0 : 71,56	H 0/0 : 7,49
Calculé pour C ²⁶ H ³² O ⁴ N ² :	71,56	7,34

b) Dosage de N (Kjeldahl) :

Subst. : 0 g. 2032	Liq. ClH N/10 : 8,75 cm ³
Trouvé :	N o/o : 6,03
Calculé pour C ²⁶ H ³² O ⁴ N ² :	6,42

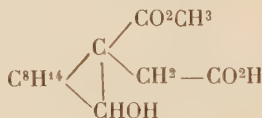
§ 3. — Résidu acide de la réduction.

Ce résidu, isolé comme nous l'avons dit, a été soumis à l'analyse.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1774	CO ² : 0 g. 4063	H ² O : 0 g. 1309
Trouvé :	C o/o : 62,46	H o/o : 8,19
Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ⁵ :	62,22	8,14

ce qui correspond à l'acide-alcool-éther :



ou camphol-méthoxy-1-éthanoïque-1 que faisaient prévoir les résultats de la saponification.

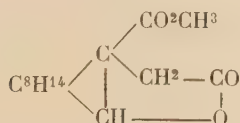
Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu :

pour $c = 2,701$, tube de 1 dm.

$$\alpha = + 1^{\circ}20' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 49^{\circ}22'$$

Etant donné la composition de ce produit, qui en fait un acide-alcool γ , on devait se demander s'il ne se lactoniserait pas spontanément. Aussi au bout d'un certain temps, l'avons-nous de nouveau traité par CO^3Na^2 ; il n'a plus été soluble que partiellement. La portion devenue insoluble a été isolée par l'éther.

Nous pensions donc être en présence de la lactone-éther :



pour laquelle le calcul indique :

C o/o : 66,66 H o/o : 7,93

Or l'analyse nous a donné :

Subst. : 0 g. 1616	CO ² : 0 g. 4190	H ² O : 0 g. 1316
Trouvé :	C o/o : 70,71	H o/o : 9,04

Ce n'est donc pas la lactone.

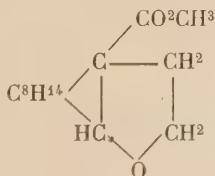
La formule brute qui s'accorderait le mieux avec ces nombres est :

C¹⁴H²¹O³ (C o/o : 70,88 H o/o : 8,82)

ce qui fait penser à l'oxyde glycolique :

C¹⁴H²²O³ (C o/o : 70,58 H o/o : 9,24)

Mais nous croyons devoir écarter cette hypothèse, car un tel composé posséderait un noyau furfuranique :



et, par suite, ne devrait pas être soluble dans les alcalis.

Or, traitée par une solution tiède de soude à 10 o/o, la matière huileuse, insoluble dans le carbonate, se dissout lentement mais complètement. En épuisant à l'éther, on n'enlève qu'une fraction insignifiante d'insoluble. Si on reprécipite alors par SO⁴H² au 1/5, on retrouve le même corps, car l'analyse donne :

Subst. : 0 g. 1545	CO ² : 0 g. 4030	H ² O : 0 g. 1272
Trouvé :	C o/o : 71,13	H o/o : 9,14

nombres qui sont toujours en accord convenable avec la formule brute :

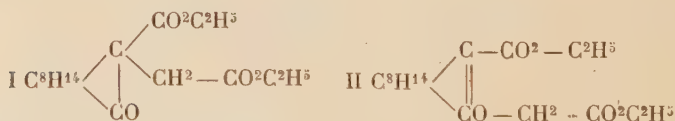


ART. 2. — RÉDUCTION DE L'ÉTHER MIXTE DIÉTHYLIQUE

La réduction de cet éther a été conduite de la même façon que celle du précédent. Les résultats corroborent exactement ceux qui ont été obtenus ci-dessus.

§ 1. — *Isolement et caractérisation du bornéol.*

Nous nous bornerons à constater que le bornéol, produit au cours de la réduction de l'éther diéthylique, présente exactement les mêmes caractères que celui qui a été isolé ci-dessus, ce qui nous amène aux mêmes conclusions relativement au mélange probable du composé cétonique I et du composé énolique II :



Ici encore, la valeur trouvée pour le pouvoir réfringent moléculaire ⁽¹⁾ s'accorde avec cette hypothèse.

§ 2. — *Glycol primaire-secondaire.*

Le produit neutre de la réduction, débarrassé du bornéol par distillation ou par entraînement à la vapeur d'eau, distille, comme précédemment, à 180° sous 3 mm.

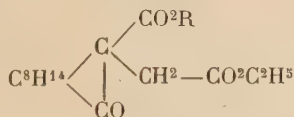
A l'analyse on trouve :

⁽¹⁾ V. p. 93.

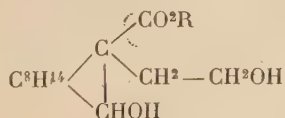
Subst. : I.	0 g. 1536	CO ² : 0 g. 4114	H ² O : 0 g. 1527
II.	0 g. 1837	0 g. 4919	0 g. 1831
Trouvé : I.		C o/o : 73,04	H o/o : 11,04
II.		73,03	11,07
Calculé pour C ¹² H ²¹ O ² :		72,72	11,11

Conformément à la conclusion à laquelle nous avons été amené ci-dessus, il faut bien qu'il y ait eu élimination de la chaîne méthanoïque, puisque, le reste alcoyle étant différent, le corps obtenu est cependant le même dans les deux cas.

Ainsi donc, dans les conditions de l'expérience, tant que la chaîne longue du diéther :



garde son carboxyle, éthérifié ou libre, la chaîne courte n'est pas touchée. Au contraire, dès que cette chaîne longue se trouve réduite à l'état d'alcool, la chaîne courte est éliminée.



§ 3. — *Résidu acide de la réduction.*

N'ayant pas eu la possibilité d'analyser ce produit acide aussitôt après l'avoir isolé, nous n'avons pu le reprendre que longtemps après.

Le traitant alors par CO³Na², nous avons séparé une portion restée soluble et une portion devenue insoluble dans ce réactif.

La portion insoluble, isolée à l'éther, et qu'on devait supposer être la lactone, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Subst. : 0 g. 1609	CO ² : 0 g. 4247	H ² O : 0 g. 1322
Trouvé :	C o/o : 71,98	H o/o : 9,12

Ici encore nous sommes loin des nombres qui conviendraient à la lactone C¹⁵H²²O³ et qui seraient :

C o/o : 67,66	H o/o : 8,27
---------------	--------------

La formule qui s'accorderait le mieux avec ces nombres serait :



tout comme le corps trouvé à partir de l'éther diméthylque correspondrait à la formule de l'homologue inférieur :



Au bout d'un certain temps (plusieurs mois), l'échantillon analysé ci-dessus a été retrouvé en voie de cristallisation. Isolés par essorage et recristallisés dans l'éther, ces cristaux fondent à 50°.51°.

Leur *pouvoir rotatoire*, dans l'alcool absolu, pour $c=2,458$, au tube de 1 dm. est :

$$\alpha = + 1^{\circ}32' \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_D^{14} = + 62^{\circ}22'$$

Ces cristaux ont été analysés.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1551	CO ² : 0 g. 4140	H ² O : 0 g. 1302
Trouvé :	C o/o : 72,75	H o/o : 9,32

Enfin, on a soumis à l'analyse le produit d'une autre réduction, isolé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire d'abord soluble dans CO³Na², puis devenu insoluble.

Pour plus de précision, nous avons fait de cet échantillon deux analyses comparatives, l'une sur le produit neutre, tel quel, l'autre sur le même produit purifié par distillation.

Analyse, avant distillation :

Subst. : 0 g. 1633	CO ² : 0 g. 4303	H ² O : 0 g. 1339
Trouvé :	C o/o : 71,85	H o/o : 9,11

Analyse, après distillation :

Subst. : 0 g. 1661	CO ² : 0 g. 4419	H ² O : 0 g. 1421
Trouvé :	C o/o : 72,55	H o/o : 9,50

Ces résultats concordent absolument avec ceux du premier échantillon.

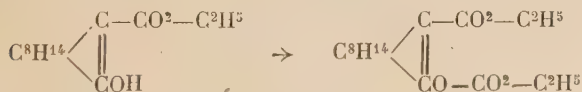
Pour être à même de les interpréter, il faudrait disposer d'une plus grande quantité de matière. Nous nous proposons d'y revenir ultérieurement.

CHAPITRE VI

RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES

Comme nous l'avons indiqué plus haut, Brühl a préparé, à partir du camphocarbonate d'éthyle, un éther diéthylique analogue à ceux que nous avons étudiés.

Il lui attribue une constitution se rattachant à la forme énolique de l'éther camphocarbonique :



et il la justifie par des mesures spectrales qui prouvent, d'après lui, l'existence d'une double liaison (¹).

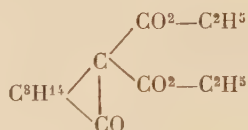
Ces mesures lui ont donné, pour les réfractions moléculaires, les valeurs suivantes :

(¹) BRÜHL, *Ber.*, 24, 3709 (1891).

Pour les notations et calculs, voir ROTH et EISENLOHR : *Refractometrisches Hilfsbuch* (Leipzig, 1911). Voir aussi R. CORNUBERT : Réfraction et dispersion moléculaires, Conférence du Laboratoire de M. le Professeur HALLER, publiée dans *Rev. Gén. des Sc.*, 30 juill. et 15-30 août 1922.

$\overline{M_\alpha}$	$\overline{M_\beta}$
76,92	77,30

Or, le calcul donne des résultats différents suivant que l'on admet la constitution de Brühl ou celle qui se déduirait de la forme cétonique, c'est-à-dire :

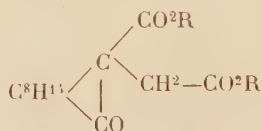


On trouve en effet :

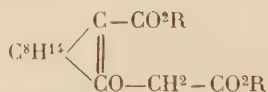
	$\overline{M_\alpha}$	$\overline{M_\beta}$
(forme éolique) $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O} \left(\text{O} \cdots \text{O} \right)_2 =$	75,77	76,57
(forme cétonique) $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O} \cdots (\text{O} \cdots \text{O})_2$	74,61	75,47

et les valeurs calculées pour la forme éolique se rapprochent notablement plus que les autres de celles qu'a fournies l'expérience, encore que l'écart reste important.

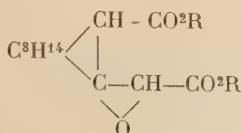
Nous devons donc nous demander si nos éthers se rattachent à la forme cétonique :



ou à la forme éolique :



Rien ne s'opposerait même à ce qu'ils soient du type glycidique :



toutes formes isomères entre lesquelles les mesures de réfraction moléculaires doivent nous permettre de choisir puisque, les liaisons n'étant pas les mêmes, le calcul assigne les valeurs suivantes :

	M_α	M_D	M_β
	—	—	—
Ether diméthylque :			
forme cétonique $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O} \cdot (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2$	70,075	70,386	71,138
forme énolique $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O} \angle (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2 \equiv$	71,211	71,551	72,363
forme glycidique $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_1 \angle (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2$	69,525	69,818	70,539

Ether diéthylique :

forme cétonique $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O} \cdot (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2$	79,268	79,621	80,474
forme énolique $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O} (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2 \equiv$	80,404	80,786	81,699
forme glycidique $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_1 \angle (\text{O} \cdots \text{O} \angle)_2$	78,718	79,053	79,875

Or les mesures directes nous ont donné :

	M_α	M_D	M_β
	—	—	—
Ether diméthylque :	70,23	70,55	71,91
» diéthylique :	79,39	79,74	81,33

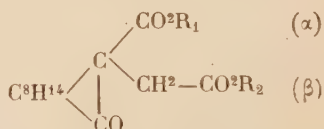
valeurs beaucoup plus voisines de celles que le calcul assigne à la forme cétonique que de celles qui conviennent soit à la forme énolique, soit à la forme glycidique.

Ainsi que nous avons eu l'occasion de le noter, il est tout à fait probable que nous avons un mélange où domine la forme cétonique, mais où une partie du corps se trouve sous la forme énolique.

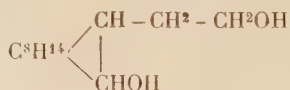
CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous avons effectué la réduction, par le sodium et l'alcool, des éthers cyanocamphoriques et des éthers homocamphoriques, et nous avons constaté qu'ils opposent une certaine résistance à l'hydrogénation. Pour obtenir des rendements acceptables en produits réduits, il faut élever la température à laquelle on opère, jusqu'à 150°.

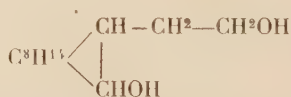
Nous avons également préparé et réduit les éthers mixtes de formule générale :



et nous avons rencontré la même inertie des fonctions éthers sels vis-à-vis des agents de réduction. Nous avons montré que seuls la fonction cétonique et le groupe éthanoïque peuvent être hydrogénés par cette méthode, et que le terme ultime de la réduction est le camphol-éthanol :



On dirait que le carboxyle méthanoïque devient extrêmement labile dès que le carbone en β ne fait plus partie d'un reste électronégatif. Il s'élimine complètement, et on aboutit au glycol :



Au cours de ces recherches, nous avons contribué à améliorer la préparation du cyanocamphre. Nous avons aussi préparé par la méthode des chlorures d'acide certains éthers-sels déjà obtenus autrement, tels que :

Cyanocampholate d'éthyle,

Homocamphorate neutre d'éthyle,

Camphocarbonates de méthyle et d'éthyle,

Puis nous avons obtenu les corps nouveaux suivants :

Cyanocampholates d'ortho, méta et para-crésyle,

Alcool α -amino-homocampholique,

Chlorhydrate, sulfate et chloroplatinate de cet amino-alcool,

Phényl-urée-uréthane de cet amino-alcool,

Amide cyanocampholique,

Homocamphorate d' α -méthyle- β -phényle,

Glycol homocamphorique,

Phényluréthane de ce glycol,

Dérivés acétylé et benzoylé de ce glycol,

Triméthyl-1-2-2-méthylolique-1-oxyéthyle-3-cyclopentane,

Triméthyl-1-2-2-oxyméthyle-1-éthylolique-3-cyclopentane,

Homocamphorate acide de β -phényle,

Campho-méthanoate-1-éthanoate-1 d'éthyle,

Campho-méthanoate de méthyle-1-éthanoate de phényle-1,

Camphocarbonate de benzyle,

Campho-méthanoate de benzyle-1-éthanoate de méthyle-1,

Campho-méthanoate de méthyle-1-propanoate d'éthyle-1,

Acide campho-méthanoate de méthyle-1-éthanolique-1,

Acide campho-méthanoate d'éthyle-1 éthanolique-1,

Acide campho-méthanoate de benzyle-1-éthanolique-1,

Acide camphoacétique,

Camphol-éthanol,

Phényluréthane du camphol-éthanol,

Camphol-méthoxy-1-éthanolique-1.

Quant aux produits acides de réduction des éthers mixtes, que, faute de matière première, nous n'avons pu encore isoler tous, nous nous proposons d'y revenir prochainement.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les rayons X et la structure cristalline

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mai 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

